



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ANNIKA PÖYRY  
PAPERIN SIRONTAOMINAISUUKSIEN MIKROSKOOPPINEN  
TARKASTELU

Diplomityö

Tarkastajat: apulaisprofessori Juha  
Toivonen, yliopistotutkija Tomas  
Björkqvist  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty Luon-  
nontieteellisen tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 4. marraskuuta 2015

## TIIVISTELMÄ

**ANNIKA PÖYRY:** Paperin sirontaominaisuuksien mikroskooppinen tarkastelu  
Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 81 sivua

Tammikuu 2016

Teknisluonnontieteellinen tutkinto-ohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: apulaisprofessori Juha Toivonen, yliopistotutkija Tomas Björkqvist

**Avainsanat:** Valon sironta, paperi, mikroskopia, dark field -mikroskopia, siron-  
tamikroskopia, kuvarekisteröinti, pyyhkäisyelektronimikroskopia, syvyysterävyvyy-  
den parantaminen

Paperia käytetään painotuotteissa, pakkausmateriaalina sekä hygieniatuotteissa. Paino-  
paperin tärkeimpiä ominaisuuksia on sen ulkonäkö. Ulkonäköön vaikuttavat optiset  
ominaisuudet, kuten kiilto, vaaleus ja opasiteetti. Opasiteetti, eli paperin läpinäkymät-  
tömyys, on erityisen tärkeässä roolissa painopapereissa, jotta paino molemmille puolille  
ei haittaa toisen puolen tarkastelua. Valon sironta vaikuttaa opasiteettiin. Kasvavan digi-  
talisaaation myötä paperiteollisuus joutuu kehittämään uusia kustannustehokkaita paino-  
paperilaatuja. Yksi kehityskohde on kevyt ja hyvin valoa sirottava paperi.

Aiemmin valon sirontaa paperissa on tutkittu makroskooppisten standardimittausten  
sekä erilaisten simulaatioiden avulla. Paperin rakennetta on tutkittu konfokaalimikro-  
skopian, pyyhkäisyelektronimikroskopian sekä röntgendiffraktion avulla.

Työn tarkoituksena on tutkia eri täyteaineita sisältävien paperiarkkien valon sirontaa  
mikroskooppisella tasolla. Tavoitteena on selvittää, mitkä mikroskooppiset rakenteet  
paperiarkissa sirottavat valoa hyvin ja mitkä huonosti. Näytearkeille on ennen tutkimus-  
ta suoritettu optiset ja mekaaniset standardimittaukset, joten arkkien makroskooppiset  
valonsirontakertoimet sekä muut ominaisuudet tiedetään ennalta. Tutkittavia paperin  
täyteaineita on 5 erilaista, joista kaksi on kaupallisia mineraalitäyteaineita ja loput tut-  
kimusta varten valmistettuja täyteaineita.

Tutkimus suoritettiin sirontamikroskoopin ja pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla.  
Sirottavat alueet selvitettiin sirontamikroskoopin avulla, ja rakenteiden yksityiskohtai-  
sempi tarkastelu tehtiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Kuvankäsittelymenetelmien  
avulla luotiin syvyysterävyydeltään laajennettuja valomikroskooppikuvia, sekä rekiste-  
röintikuvia, joissa sirontamikroskooppi- ja pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat ase-  
tettiin päällekkäin. Tulokset perustuvat mikroskooppikuvista tehtyyn kvalitatiiviseen  
analyysiin.

Tutkimus osoittaa, että lastumaisilla täyteaineilla saadaan hyvä valon sironta. Lastumai-  
set täyteaineet toimivat hyvin etenkin kalanteroiduissa näytteissä, sillä ne kestävät ka-  
lanteroinnin hyvin liimautumatta tasaiseksi pinnaksi. Pinnasta irtonaiset hienoaineet ja  
täyteaineet sirottavat valoa huomattavasti paremmin kuin pintaan sitoutuneet. Kaikissa  
näytteissä valon sironta syntyy pääasiassa partikkeleiden reunoista.

## ABSTRACT

**ANNIKA PÖYRY:** Microscopic examination of light scattering properties of paper

Tampere University of Technology  
Master of Science Thesis, 81 pages

January 2016

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Assoc. Prof. Juha Toivonen, Senior Research Fellow Tomas Björkqvist

**Keywords:** Light scattering, paper, pulp, wood fibers, microscopy, dark-field microscopy, scanning electron microscopy, image registration, extended depth-of-field

Paper is used in printed products, packing materials and hygiene products. One of the most important properties of printing paper is its appearance. Appearance arises from optical properties, such as gloss, brightness and opacity. High opacity is extremely important in printing papers, so that print from one side of the paper does not disturb reading from the other side. The light scattering ability of the paper affects the opacity. Along with increasing digitalization, the paper industry needs to design new cost-effective paper types. One of these is light paper with a high light scattering coefficient.

Light scattering has previously been studied via macroscopic standard measurements and computer simulations. Confocal microscopy, scanning electron microscopy and x-ray diffraction have been used to study the structure of papers.

This thesis examines the light scattering of paper sheets containing fillers of different kinds on a microscopic level. The main goal of the thesis is to clarify, which microscopic structures in paper scatters light well and which does not. The standard measurements for optical and mechanical properties of the studied paper sheets have been carried out beforehand, so the macroscopic light scattering coefficients and other properties are known. There are 5 different fillers examined in this work. Two of those are commercial mineral fillers and others have been fabricated for this research.

The research was carried out with a dark field microscope and a scanning electron microscope. Regions that scatter light were found with dark field microscopy, and the examination of the microscopic structure of the sample was performed with scanning electron microscopy. Extended depth-of-field images and registration of SEM and DF-images were made by using image processing methods of different kinds. The results of the research are based on qualitative analysis of microscope images.

The study indicates that with flake like fillers good light scattering properties can be reached. Flakes function well especially in calendered samples, because they can tolerate the calendering without becoming glued as a planar surface. Fillers and fines that are loose of the surface scatter light significantly more than those that are fixed on the surface. In every sample, the light scattering arises from the boundaries of the microscopic components.

## ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Tampereen Teknillisen Yliopiston (TTY) Fysiikan laitoksella sovelletun optiikan tutkimusryhmässä UPM:n tilauksesta. Haluan kiittää apulaisprofessori Juha Toivosta sekä yliopistotutkija Tomas Björkqvistiä työn ohjauksesta ja tarkastuksesta, sekä UPM:n Jouko Lehtoa, Peter Sandåsia ja Anna-Liisa Mäkelää ohjeistuksesta ja avustuksesta. Iso kiitos kuuluu myös Marlitt Viehrigille, joka auttoi minut alkuun dark field -mikroskoopin käytön kanssa. Haluan kiittää myös koko optiikan laboratorion väkeä mukavasta työilmapiiristä sekä aina niin auttavaisesta luonteesta. Erityiset kiitokset haluan osoittaa avopuolisolleni Samulille, joka päivästä toiseen jaksoi tukea, kannustaa ja auttaa.

Tampereella, 07.01.2015

Annika Pöyry

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	VALON JA AINEEN VUOROVAIKUTUS .....	3
2.1	Heijastuminen ja taittuminen .....	5
2.2	Sironta .....	11
3.	PAPERIN RAKENNE JA VALMISTUS.....	16
3.1	Rakenne .....	16
3.2	Valmistus.....	18
4.	PAPERIN OPTISET OMINAISUUDET .....	20
4.1	Karheuden vaikutus heijastumiseen .....	20
4.2	Vaaleus ja kiilto.....	21
4.3	Väri ja fluoresenssi.....	21
4.4	Valonsironta ja opasiteetti.....	21
4.5	Kubelka-Munk -teoria .....	23
5.	MITTAUSLAITTEISTO .....	27
5.1	Sirontamikroskooppi .....	27
5.2	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.....	32
6.	KUVA-ANALYYSIMENETELMÄT .....	35
6.1	Syvyysterävyiden parantaminen.....	35
6.2	Sirontamikroskooppi- ja SEM-kuvien rekisteröinti ja yhdistäminen.....	38
7.	TULOKSET .....	41
7.1	Näytesarjat.....	41
7.2	Mittausdata .....	46
7.3	Sirontamikroskoopin valaisun ja intensiteetin tasaisuus .....	48
8.	TULOSTEN TARKASTELU .....	51
9.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	67
	LÄHTEET .....	69

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$A$	säteen valaiseman alueen pinta-ala
$C$	mielivaltainen pinta (Maxwell)
$C_{\text{sca}}$	sirontavaikutusala
$d$	elektronisuihkun halkaisija
$E_0$	sähkökentän amplitudi
$\langle E^2 \rangle_T$	sähkökentän amplitudin neliön aikakeskiarvo
$F(\theta, \phi, \lambda)$	sirontafunktio
$G(\lambda)$	vaaleusfunktio
$I_{\text{av,d}}$	kaikkien alaspäin etenevien säteiden intensiteettien keskiarvo
$I_{\text{av,u}}$	kaikkien ylöspäin etenevien säteiden intensiteettien keskiarvo
$I_d$	alaspäin kulkevan valon intensiteetti
$I_u$	ylöspäin kulkevan valon intensiteetti
$I_d(x)$	etäisyydellä $x$ alaspäin tuleva intensiteetti
$I_u(x)$	etäisyydellä $x$ ylöspäin tuleva intensiteetti
$K$	Kubelka-Munk -absorptiokerroin
$\mathbf{k}$	aaltovektori
$M$	linssin suurennos
$Q_{\text{abs}}$	absorptiotehokkuus
$Q_{\text{ext}}$	vaimennustehokkuus
$Q_{\text{sca}}$	sirontatehokkuus
$r$	Fresnelin heijastuskerroin
$R$	heijastuskerroin
$R_0$	mustaa taustaa vasten mitattu heijastuskerroin

$R_{\infty}$	heijastavuus
$s$	aineen sirontakerroin
$s_g$	sirottajan poikkipinta-ala
$S$	Kubelka-Munk -sirontakerroin
$t$	Fresnelin läpäisykerroin
$t_m$	aika
$U$	kiihdytysjännite
$v$	valon nopeus aineessa
$x$	kokoparametri
$X_n$	sirottajan osuus paperissa
$\alpha$	elektronisäteen kohdistuskulma
$\beta$	elektronilähteen kirkkaus
$\epsilon_r$	suhteellinen permittiivisyys, $\epsilon/\epsilon_0$
$\theta$	polaarikulma sironnassa
$\theta_i$	tulokulma
$\kappa$	absorptiokerroin
$\xi$	energia
$\mu_r$	suhteellinen permeabiliteetti, $\mu/\mu_0$
$\sigma$	pinnankarheuden standardipoikkeama
$\phi$	polaarikulma sironnassa
BSE	takaisinsironneet elektronit, engl. <i>backscattered electrons</i>
DF	engl. <i>dark field</i>
FWA	fluoresenssivalkaisuaaine, engl. <i>fluorescence whitening agents</i>
GCC	jauhettu kalsiumkarbonaatti, engl. <i>ground calcium carbonate</i>

GW	puuhioke, engl. <i>groundwood</i>
NA	numeerinen aukko
Op	opasiteetti
PGW	painepuuhioke, engl. <i>pressure groundwood</i>
PCC	saostettu kalsiumkarbonaatti, engl. <i>precipitated calcium carbonate</i>
RBA	relativistinen sidosala, engl. <i>relativistic bonding area</i>
re	optinen resoluutio
RMP	jauhettu mekaaninen massa, engl. <i>refiner mechanical pulp</i>
SE	sekundäärielektronit, engl. <i>secondary electrons</i>
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia, engl. <i>scanning electron microscopy</i>
SGW	puuhioke, engl. <i>stone groundwood pulp</i>
TMP	termomekaaninen massa, engl. <i>thermo-mechanical pulp</i>



# 1. JOHDANTO

Paperia käytetään päivittäin sanoma- ja aikakauslehdissä, mainoksissa ja muissa painotuotteissa, pakkausmateriaalina sekä hygieniatuotteina. Sähköisen median kasvusta ja viestinnän digitalisoitumisesta huolimatta paperin kulutus vuonna 2014 CEPI:n jäsenmaissa<sup>1</sup> oli yli 77 miljoonaa tonnia [1]. Graafisen paperin kulutus on kuitenkin laskenut digitalisaation myötä.

Graafisen paperin tulee käyttötarkoituksensa vuoksi olla ulkonäöllisiltä ominaisuuksiltaan laadukasta. Paperin optiset ominaisuudet ovatkin yksi tärkeimmistä kriteereistä paperilaatua valittaessa. Optisia ominaisuuksia ovat kiilto, vaaleus, väri ja opasiteetti. Opasiteetilla tarkoitetaan paperin läpinäkyvyyttä: opasiteetin tulee olla riittävän korkea, jotta paperin toiselle puolelle painettu teksti ei häiritse toisen puolen tarkastelua. Opasiteettia voidaan kasvattaa valon sirontaa tai absorptiota kasvattamalla. Absorptio kuitenkin tummentaa paperia, mikä ei ole painopaperille haluttu ominaisuus. [2] [3]

Paperi koostuu kemiallisesti tai mekaanisesti eroteltujen puukuitujen muodostamasta verkostosta, hienoaineesta ja täyteaineista. Valon sirontaan vaikuttaa sirottajan koko, muoto, suuntautuminen valonsäteeseen nähden sekä taitekerroin. Paperissa valon sironta tapahtuu kuitujen, hienoaineiden, täyteaineiden ja ilman välisistä, sitoutumattomista rajapinnoista. Hienoaineet ja täyteaineet vaikuttavat valon sirontaan suoraan toimimalla sirottajina sekä välillisesti vaikuttamalla sitoutumisasteeseen. Yleisimmin käytetyt täyteaineet ovat mineraalipohjaisia. [2] [3]

Digitalisaatio asettaa graafisen paperin tuotannolle uusia haasteita. On pystyttävä tuottamaan optisilta ominaisuuksiltaan laadukasta paperia mahdollisimman pienillä kustannuksilla sekä ympäristöä ja energiaa säästäten. Yksi kehityskohde on kevyt, hyvin valoa sirottava paperi.

Paperin valonsirontaominaisuuksia on aiemmin tutkittu makroskooppisella tasolla standardimittausten perusteella [4]. Yksittäisten rakenteiden, kuten kuitujen, valon sirontaa on tutkittu erilaisten simulaatioiden avulla [5–7]. Valon sirontaa ja etenemistä on tutkittu myös laserpulssien ja kameroiden avulla [8]. Röntgenmikrotomografian, röntgendiffraktion, elektronimikroskopian ja konfokaalimikroskopian avulla on tutkittu paperin kolmiulotteista rakennetta sekä kuitujen välisiä vuorovaikutuksia [9–11].

---

<sup>1</sup> CEPI (Confederation of European Paper Industries) on eurooppalainen paperiteollisuuden järjestö, jonka jäsenmaita ovat Suomi, Itävalta, Saksa, Ranska, Tšekki, Belgia, Ukraina, Alankomaat, Norja, Puola, Portugal, Romania, Slovakia, Slovenia, Espanja, Ruotsi ja Iso-Britannia.

Diplomityö tehtiin UPM NERCin (Northern Europe Research Center) toimeksiannosta. Työn tarkoituksena oli tutkia paperin valonsirontaominaisuuksia mikroskooppisella tasolla. Tavoitteena oli selvittää, millaiset rakenteet erilaisissa paperiarkkinäytteissä sirottavat valoa, jotta tulevaisuudessa voitaisiin kehittää sopiva valmistustekniikka keveiden valoa hyvin sirottavien papereiden valmistukseen. Huomiota kiinnitettiin erityisesti paperin hienoainepitoisuuksien ja -rakenteiden vaikutukseen valon siroonnassa.

Diplomityön alussa esitellään työn kannalta oleelliset teoreettiset taustat. Luvussa 2 kerrotaan valon ja aineen välisistä vuorovaikutuksista. Luvussa 3 esitellään paperin rakenne ja työn kannalta merkittävimmät valmistusprosessin vaiheet. Luku 4 kertoo paperin optisista ominaisuuksista. Vaaleus, kiilto, väri, fluoresenssi ja opasiteetti esitellään lyhyesti. Luvun pääpaino on valonsiirron ja siihen vaikuttavilla tekijöillä. Lopuksi esitellään paperiteollisuudessa siirtoon yleisesti käytetty Kubelka-Munk -teoria.

Luvussa 5 esitellään tutkimuksessa käytetty mittauslaitteisto. Sirontamikroskooppia käytettiin sirottavien alueiden tunnistamiseen. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tutkittiin näytteiden rakennetta tarkemmin. Luvun lopussa esitellään työssä käytetty näytesarja sekä siitä aikaisemmin tehtyjen standardimittausten tuloksia.

Tutkimus perustuu mikroskooppikuvien silmämääräiseen kvalitatiiviseen tarkasteluun. Työssä käytetyt kuva-analyysi- ja kuvankäsittelymenetelmät esitellään luvussa 6. Oman haasteensa työhön toi korkean tarkkuuden objektiivin pieni syvyysterävyys ja paperin epätasainen pintarakenne. Syvyysterävyyttä parannettiin kuvien pinoamismenetelmällä. Sirottavia rakenteita saatiin tutkittua yhdistämällä sironta- ja pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat.

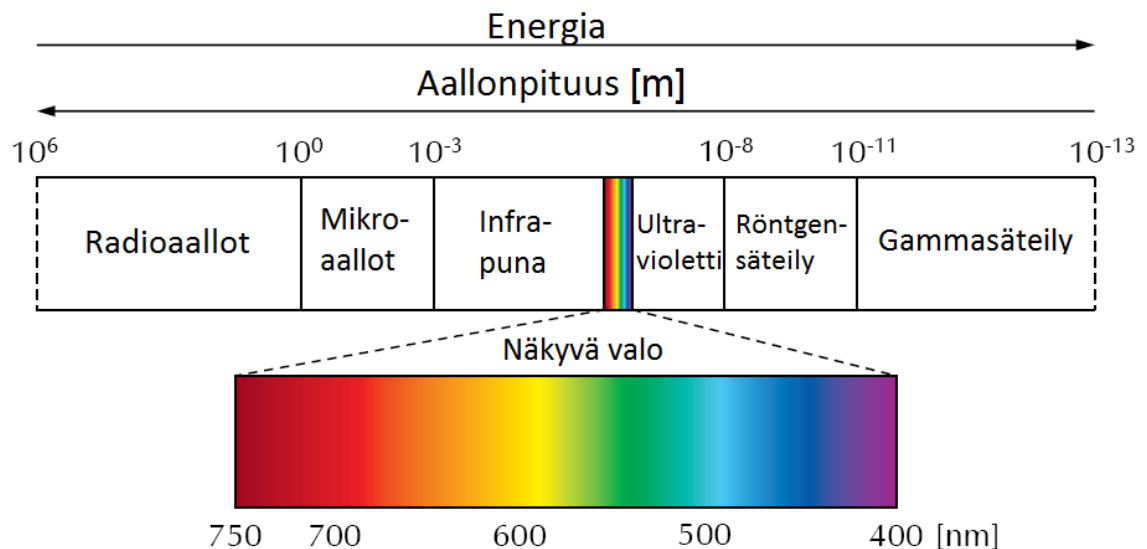
Luvussa 7 esitellään työssä käytetyt näytteet, sekä niistä aiemmin suoritettujen standardimittausten tuloksia. Lisäksi kerrotaan, millaiset mittausdatat kustakin tutkitusta näytteestä on saatavilla. Koska mittausdata koostuu lukuisesta määrästä mikroskooppikuvia, ei kaikkea dataa tässä työssä voida esitellä. Luvussa 8 esitellään tärkeimpiä tuloksia. Viimeisessä luvussa on työn tuloksien yhteenveto sekä esitetään tulevaisuuden toimenasuosituksia.

## 2. VALON JA AINEEN VUOROVAIKUTUS

Sähkömagneettinen säteily koostuu toisiaan vasten kohtisuoraan värähtelevistä sähkö- ja magneettikentistä. Sähkömagneettisen aallon taajuuden määrittää aaltolähteen taajuus. Valon aallonpituuden ja taajuuden välinen yhteys voidaan kirjoittaa

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (2.1)$$

jossa  $c$  on valonnopeus tyhjiössä ja  $f$  on aallon taajuus. Ihmissilmä pystyy havaitsemaan sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on 380 nm – 770 nm [12]. Tätä aluetta kutsutaan valoksi. Kuten Kuva 2.1 nähdään, näkyvä valo kattaa vain hyvin pienen osan sähkömagneettisesta spektristä.



**Kuva 2.1: Sähkömagneettinen spektri.** Spektri jakautuu seitsemään taajuusalueeseen: radioaaltoihin, mikroaaltoihin, infrapunasäteilyyn (IR), valoon, ultraviolettisäteilyyn (UV), röntgensäteilyyn ja gammasäteilyyn. Kuvassa energia kasvaa oikealle päin siirryttäessä, ja aallonpituus vasemmalle päin siirryttäessä. Kuva muokattu lähteestä [13].

Sähkömagneettinen spektri on jaettu säteilyn syntyvän perusteella eritavoin nimettyihin taajuusalueisiin (kuva 2.1). Todellisuudessa rajat eivät ole selvät, vaan eri säteilylajien taajuusalueet menevät osittain päällekkäin. Infrapuna-alue, näkyvä valo ja ultravioletti taajuusalue muodostavat yhdessä optisen spektrin [12].

Sähkömagneettista säteilyä voidaan kuvata Maxwellin yhtälöiden avulla [14]:

$$\oint_{\partial C} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \iint_C \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t_m} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.2)$$

$$\oint_{\partial C} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 \varepsilon_0 \iint_C \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t_m} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.3)$$

$$\oiint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (2.4)$$

$$\oiint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (2.5)$$

joissa  $\mathbf{E}$  on sähkökentän voimakkuus,  $\mathbf{B}$  on magneettivuon tiheys,  $\varepsilon_0$  on tyhjiön permittiivisyys,  $\mu_0$  tyhjiön permeabiliteetti,  $t_m$  on aika,  $d\mathbf{l}$  on käyrän alkio,  $d\mathbf{S}$  on pinta-alkio,  $C$  on mielivaltainen pinta ja  $\partial C$  sen sulkeutuva reunakäyrä.

Maxwellin yhtälöistä saadaan johdettua kaava aallon vaihenopeudelle tyhjiössä [14]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2.6)$$

Vaihenopeus dielektrisessä aineessa saadaan korvaamalla tyhjiön permittiivisyys aineen permittiivisyydellä  $\varepsilon$  ja tyhjiön permeabiliteetti aineen permeabiliteetillä  $\mu$ :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \quad (2.7)$$

Aineen taitekerroin kuvaa sähkömagneettisen aallon tyhjiön vaihenopeuden suhdetta vaihenopeuteen aineessa:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (2.8)$$

jossa  $\varepsilon_r$  on aineen suhteellinen permittiivisyys ja  $\mu_r$  suhteellinen permeabiliteetti. Permittiivisyys riippuu aallonpituudesta, joten myös aineen taitekerroin on aallonpituusriippuvainen. [14] Kompleksinen taitekerroin

$$\underline{n} = n + i\kappa, \quad (2.9)$$

jossa imaginääriosia  $\kappa$  on vaimenemiskerroin, ottaa huomioon valon vaimenemisen aineessa. Kompleksiosia kuvaa valon absorboitumista aineeseen.

Poyntingin vektorin  $\mathbf{S}$  suuruus kuvaa sähkömagneettisen aallon kuljettamaa energiaa vektoria vasten kohtisuorassa olevan pinnan läpi pinta-alayksikköä ja aikayksikköä kohden, ja on määritelty

$$\mathbf{S} = c^2 \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} . \quad (2.10)$$

Pinnalle tulevan valon ”määrästä” puhuttaessa käytetään termiä irradianssi, jolla tarkoitetaan valon keskimääräistä energiaa aikayksikössä pinta-alayksikköä kohti. Irradianssi siis kertoo, kuinka paljon tehoa pinta-alayksikköön kohdistuu ( $\text{W/m}^2$ ). Irradianssi on Poyntingin vektorin aikakeskiarvo, ja näin ollen verrannollinen sähkökentän amplitudin neliöön [14]:

$$I = \langle S \rangle_T = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 = \epsilon_0 c \langle E^2 \rangle_T , \quad (2.11)$$

jossa  $E_0$  on sähkökentän amplitudi ja  $\langle E^2 \rangle_T$  sähkökentän amplitudin neliön aikakeskiarvo. [14]

Aaltohiukkasdualismiksi kutsutun teorian mukaan valoa voidaan käsitellä aaltoliikkeen lisäksi myös hiukkasina. Valo etenee massattomina ja varauksettomina hiukkasina, fotoneina, joiden energia on

$$\xi = hf , \quad (2.12)$$

jossa  $h$  on Planckin vakio ja  $f$  fotonin taajuus.

Valon ja aineen väliset tärkeimmät vuorovaikutustavat ovat heijastuminen ja taittuminen, siroaminen, diffraktio, absorptio, polarisoituminen ja fluoresenssi. Seuraavissa alaluvuissa käsitellään näistä työn kannalta merkityksellisimmät vuorovaikutustavat eli heijastuminen ja taittuminen sekä sironta.

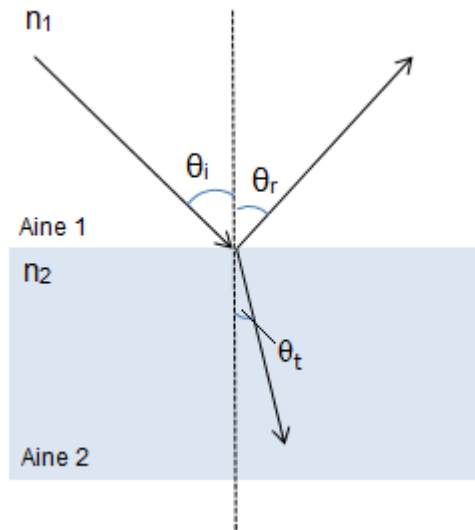
## 2.1 Heijastuminen ja taittuminen

Kun valonsäde saapuu kahden taitekertoimiltaan erilaisen aineen rajapintaan, vain osa valosta läpäisee pinnan. Osa valosta heijastuu pinnasta. Heijastuslain mukaan tulo- ja heijastuskulma ovat yhtä suuret,  $\theta_i = \theta_r$  (katso kuva 2.2), ja tuleva ja heijastunut säde ovat samassa, pinnan normaalin suuntaisessa tasossa eli tulotasossa. Rajapinnan ollessa sileä tuleva yhdensuuntainen säde heijastuu pinnasta heijastuslain mukaisesti yhdensuuntaisesti. Heijastumista epätasaisesta pinnasta kutsutaan hajaheijastukseksi. Heijastuslaki pätee yksittäisille säteille myös hajaheijastuksessa, mutta jokainen säde heijastuu omaan suuntaansa pinnanmuotojen mukaan muodostaen joka puolelle hajaantuvan valon. [12] [14]

Tulokulman ja taittuneen valon kulman välillä on yhteys:

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = \frac{v_1}{v_2} , \quad (2.13)$$

jossa  $\theta_i$  on tulokulma pinnan normaalin suhteen,  $\theta_t$  on taitekulma pinnan normaalin suhteen,  $v_1$  on valon nopeus aineessa 1 ja  $v_2$  on valon nopeus aineessa 2 (katso kuva 2.2). Myös taittunut säde on tulotasossa.



**Kuva 2.2: Valon heijastuminen ja taittuminen.**

Kun sijoitetaan kaavasta (2.8) ratkaistava valon nopeus kaavaan (2.13), saadaan taite- ja tulokulmalle yhtälö

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t , \quad (2.14)$$

jossa  $n_1$  ja  $n_2$  ovat aineiden 1 ja 2 taitekertoimet. Yhtälöä kutsutaan Snellin laiksi. Valon tullessa optisesti tiheämmästä aineesta harvempaan aineeseen, eli taitekertoimien toteuttaessa epäyhtälön  $n_1 > n_2$ , taittuu valo pinnan normaalista poispäin. Taitekertoimien toteuttaessa epäyhtälön  $n_1 < n_2$  valo taittuu kohti pinnan normaalia. [12] [14]

Yhtälön (2.1) mukaan valon aallonpituus riippuu valon nopeudesta sekä taajuudesta. Valon nopeus aineessa, jonka taitekerroin on  $n$ , on kaavan (2.8) mukaan  $v = \frac{c}{n}$ . Valon aallonpituus siis muuttuu aineen, jossa valo etenee, mukaan:

$$\lambda = \frac{c}{nf} = \frac{\lambda_0}{n}, \quad (2.15)$$

jossa  $\lambda_0$  on aallonpituus tyhjiössä. [14]

Tasoaaltoa kuvaa yhtälö

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (2.16)$$

jossa  $\mathbf{E}$  on sähkökenttä,  $\mathbf{E}_0$  on sähkökentän amplitudi,  $\mathbf{k}$  on aaltoluku,  $\mathbf{r}$  on suuntavektori,  $\omega$  on aallon kulmataajuus ja  $t$  on aika. Tällöin heijastuneen ja läpäisevän aallon aaltoyhtälöt ovat

$$\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_{0r} \cos(\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r} - \omega_r t + \eta_r) \quad (2.17)$$

ja

$$\mathbf{E}_t = \mathbf{E}_{0t} \cos(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r} - \omega_t t + \eta_t), \quad (2.18)$$

joissa alaindeksit  $r$  ja  $t$  tarkoittavat heijastunutta ja läpäissyttä aaltoa, ja  $\eta$  on tulevasta aallosta  $\mathbf{E}_{0i}$  riippuva vaihekerroin. Heijastumis- ja taittumislait voidaan johtaa myös näiden sähkömagneettisen teorian mukaisten yhtälöiden kautta. [12] [14]

Fresnelin yhtälöt kuvaavat sähkömagneettisen aallon heijastumista ja taittumista kahden aineen rajapinnassa. Yhtälöistä saadaan heijastumis- ja läpäisykertoimet kahdelle eri tapaukselle: toisessa sähkökenttä on kohtisuorassa tulotasoon nähden ja toisessa tulotason suuntaisesti. Magneettikentän ja sähkökentän välillä on yhteys

$$\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E} = v\mathbf{B}. \quad (2.19)$$

Lisäksi yksikköaaltovektori  $\hat{\mathbf{k}}$  ja sähkökenttä  $\mathbf{E}$  ovat kohtisuorassa toisiaan vasten

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (2.20)$$

Reunaehtoina sähkömagneettiselle teorialle on sähkökentän  $\mathbf{E}$  tangentialikomponenttien jatkuvuus pinnan yli. Sen sijaan kentän normaalikomponentti ei ole jatkuva. Toisena reunaehtona on, että magneettikentän  $\mathbf{B}$  normaalikomponentti ja magneettikentän voimakkuuden  $\mathbf{B}/\mu$  tangentialikomponentti ovat jatkuvia. Tarkastellaan ensin tapausta, jossa sähkökenttä on kohtisuorassa tulotasoon nähden (kuva 2.3). Reunaehdoista saadaan yhtälöt

$$\mathbf{E}_{0i} + \mathbf{E}_{0r} = \mathbf{E}_{0t} \quad (2.21)$$

ja

$$-\frac{B_i}{\mu_i} \cos \theta_i + \frac{B_r}{\mu_r} \cos \theta_r = -\frac{B_t}{\mu_t} \cos \theta_t , \quad (2.22)$$

jossa vasen puoli kuvaa tulotason suuntaista magneettikentän voimakkuuden suuruutta tuloaineessa, ja oikea puoli läpäistyssä aineessa. Heijastuslain ja yhtälön (2.18) avulla saadaan yhtälö (2.21) muotoon

$$\frac{1}{\mu_i v_i} (E_i - E_r) \cos \theta_i = \frac{1}{\mu_t v_t} E_t \cos \theta_t . \quad (2.23)$$

Edelleen yhtälöiden (2.15), (2.16) ja (2.17) avulla saadaan yhtälö muotoon

$$\frac{n_i}{\mu_i} (E_{0i} - E_{0r}) \cos \theta_i = \frac{n_t}{\mu_t} E_{0t} \cos \theta_t . \quad (2.24)$$

Fresnelin yhtälöt kuvaavat heijastuneen ja pinnan läpäisseen valon osuutta saapuvasta valosta  $E_{0r}/E_{0i}$  ja  $E_{0t}/E_{0i}$ . Reunaehdon (2.20) avulla Fresnelin yhtälö kohtisuoralle (symboli  $\perp$ ) tapaukselle saadaan muotoon

$$\left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{\frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i - \frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_t}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i + \frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_t} \quad (2.25)$$

ja

$$\left( \frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{2 \frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i}{\frac{n_i}{\mu_i} \cos \theta_i + \frac{n_t}{\mu_t} \cos \theta_t} . \quad (2.26)$$

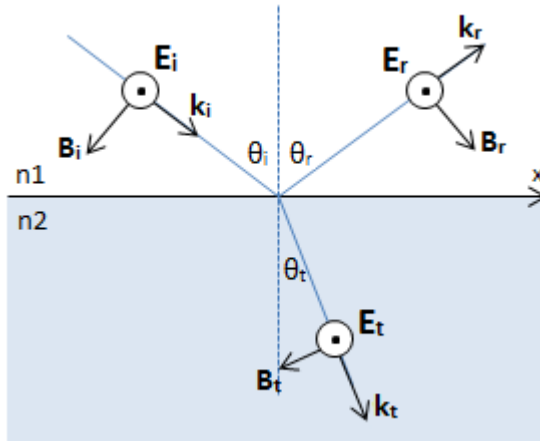
Yleensä tarkasteltavien aineiden permeabiliteetit vastaavat tyhjiön permeabiliteettia:  $\mu_i \approx \mu_t \approx \mu_0$ . Tällöin Fresnelin yhtälöistä saadaan määriteltyä heijastus- ja läpäisykerroimet  $r_{\perp}$  ja  $t_{\perp}$ :

$$r_{\perp} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.27)$$

ja



$$t_{\perp} \equiv \left( \frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{\perp} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} . \quad (2.28)$$



**Kuva 2.3:** Tulotasoja vastaan kohtisuorassa kahden aineen rajapintaan tuleva aalto.

Seuraavaksi tarkastellaan tapausta, jossa sähkökenttä on tulotason suuntainen (kuva 2.4). Nyt sähkökentän tangetiaalikomponenttien jatkuvuus pinnan yli johtaa ehtoon

$$E_{0i} \cos \theta_i - E_{0r} \cos \theta_r = E_{0t} \cos \theta_t \quad (2.29)$$

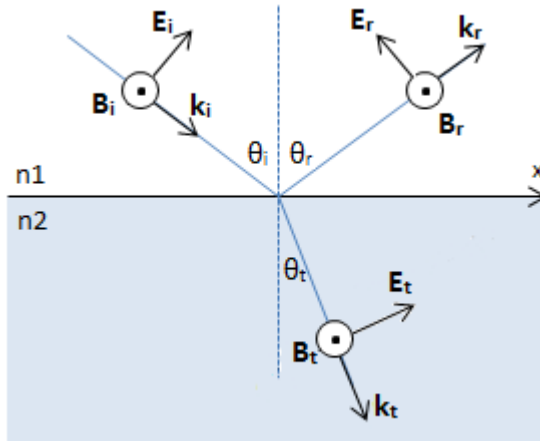
ja magneettikentän voimakkuuden tangetiaalikomponenttien jatkuvuus ehtoon

$$\frac{1}{\mu_i v_i} E_{0i} + \frac{1}{\mu_r v_r} E_{0r} = \frac{1}{\mu_t v_t} E_t . \quad (2.30)$$

Kuten kohtisuorassakin tapauksessa, saadaan kaavasta (2.29) johdettua Fresnelin yhtälöt

$$r_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{n_t \cos \theta_t - n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2.31)$$

$$t_{\parallel} \equiv \left( \frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{\parallel} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} . \quad (2.32)$$



**Kuva 2.4:** Tulotason suuntainen kahden aineen rajapintaan tuleva aalto.

Pinnan heijastuskyky  $R$  määritellään heijastuneen ja tulevan aallon tehon suhteena

$$R \equiv \frac{I_r A \cos \theta_r}{I_i A \cos \theta_i} = \frac{I_r}{I_i}, \quad (2.33)$$

ja läpäisykyky  $T$  läpäisseen ja tulevan aallon tehon suhteena

$$T = \frac{I_t \cos \theta_t}{I_i \cos \theta_i}. \quad (2.34)$$

Heijastuneen, läpäisseen ja tulevan aallon irradianssit  $I_r$ ,  $I_t$  ja  $I_i$  saadaan kaavasta (2.11) sijoittamalla sähkökentän amplitudin  $E_0$  tilalle aaltojen amplitudit  $E_{0r}$ ,  $E_{0t}$  ja  $E_{0i}$ , valonnopeuden  $c$  tilalle valonnopeudet aineessa  $v_r$ ,  $v_t$  ja  $v_i$  sekä tyhjiön permittiivisyys  $\epsilon_0$  aineiden permittiivisyyksillä  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_t$  ja  $\epsilon_i$ . Tällöin kaava (2.33) saadaan muotoon

$$R = \frac{v_r \epsilon_r E_{0r}^2}{v_i \epsilon_i E_{0i}^2} = \frac{E_{0r}^2}{E_{0i}^2} = r^2 \quad (2.35)$$

ja kaava (2.34) kaavan kaavojen (2.7) ja (2.8) avulla muotoon

$$T = \frac{v_t \epsilon_t E_{0t}^2 \cos \theta_t}{v_i \epsilon_i E_{0i}^2 \cos \theta_i} = \frac{\mu_0 v_t \epsilon_t E_{0t}^2 \cos \theta_t}{\mu_0 v_i \epsilon_i E_{0i}^2 \cos \theta_i} = \frac{\frac{n_t}{c} \cos \theta_t}{\frac{n_i}{c} \cos \theta_i} \left( \frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)^2 = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} t^2 \quad (2.36)$$

Energian säilymislain mukaan heijastuneen ja läpäisseen aallon energian summan tulee olla yhtä suuri kuin tulevan valon energian, kun aineessa ei tapahdu absorboitumista, eli heijastus- ja taittumiskyky noudattavat kaavaa

$$R + T = 1 . \quad (2.37)$$

## 2.2 Sironta

Valon törmätessä atomiin tai molekyyliin fotonit virittävät atomin ylemmälle elektroni-tilalle tai saavat elektronipilven värähtelemään, jolloin molekyyli emittoi uuden fotonin. Tätä tapahtumaa kutsutaan valon sironnaksi. Sironta liittyy aineen heterogeenisyyteen. Vain tyhjiö on täysin homogeeninen tila: kaikissa aineissa atomit ja molekyylit sekä tiheys-, konsentraatio- ja molekyylili suuntavaihtelut tekevät aineista heterogeenisen. Kaikki aineet sirottavat siis valoa. Sironnan voimakkuus riippuu valon aallonpituudesta sekä sirottavan hiukkasen koosta ja muodosta. [15]

Epäelastisella sironnalla tarkoitetaan tilannetta, jossa siroavan valon aallonpituus ei vastaa tulevan valon aallonpituutta. Tällaista sirontaa on esimerkiksi Raman-sironta. Epäelastisessa sironnassa sirottaja joko vastaanottaa energiaa, jolloin siroavan fotonin energia on alkuperäistä fotonia pienempi, tai luovuttaa energiaa, jolloin siroavan fotonin energia on alkuperäistä suurempi. Epäelastista sirontaa tapahtuu huomattavasti vähemmän kuin elastista sirontaa. [14] [12]

Elastisessa sironnassa molekyylit toimivat pieninä värähtelijöinä, jotka absorboivat foneja saaden elektronit värähtelemään. Absorption jälkeen molekyyli emittoi välittömästi saman taajuisen fotonin sattumanvaraiseen suuntaan. Elastista sirontaa tapahtuu jatkuvasti ilman molekyylili ja valon fotonien välillä. Sattumanvaraisesti järjestäytyneet ilman molekyylit sirottavat valoa joka suuntaan. Kaikilla molekyyliellä on sähköinen resonanssi UV-alueella. Mitä lähempänä valon aallonpituus on UV-alueella, sitä enemmän elektronit värähtelevät. Lyhyemmät aallonpituudet siroavat siis enemmän kuin pitkät. Tästä johtuen taivas nähdään sinisenä: sinisen aallonpituuden valo siroaa voimakkaasti sivulle päin punaisen valon edetessä eteenpäin. [14]

Valon vuorovaikutuksen yhteydessä puhutaan usein partikkelin kokoparametrilla  $x = kl$ , jossa  $k$  on aaltoluku tyhjiössä ja  $l$  hiukkasen säde. Aaltoluku määräytyy valon aallonpituuden mukaan:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Valon sironta riippuu hiukkasen kokoparametrilla, eli hiukkasen koon ja aallonpituuden suhteesta.

Sirottavien hiukkasten ollessa pienempiä kuin valon aallonpituus ( $x \ll 1$ ) puhutaan Rayleigh'n sironnasta. Tällöin sironta on isotrooppista eli samanlaista joka suuntaan. Rayleigh'n sironta on aina elastista. Edellä mainittu taivaan sinisyys on esimerkki Rayleigh'n sironnasta. Optisesti harvassa aineessa molekyylili välimatka on aallonpituuden luokkaa tai suurempi. Tällöin molekyylili sivulle sirottamien aaltojen keskinäiset vaihe-erot ovat kaikki erilaisia eivätkä aallot interferoi keskenään. Interferenssillä

tarkoitetaan aaltojen superpositiota: toisensa kohtaavat aallot aiheuttavat häiriön, jonka suuruus on päällekkäisten aaltojen summa. Interferenssi on konstruktivista eli vahvistavaa, jos aaltojen vaihe-ero on pienempi kuin  $90^\circ$ . Vaihe-eron ollessa suurempi kuin  $90^\circ$  puhutaan destruktiivisesta eli heikentävästä interferenssistä. Kaukana toisista olevien molekyylien oletetaan värähtelevän toisistaan riippumatta. Tällöin irradianssi sivulla olevassa mielivaltaisessa pisteessä on kaikkien irradianssien summa kyseisessä pisteessä. Sironnairradianssi on kääntäen verrannollinen aallonpituuden neljanteen potenssiin, eli  $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ . Valon sirotessa eteenpäin sironneet aallot ovat lähes samassa vaiheessa ja interferoivat keskenään toisiaan vahvistaen. [14]

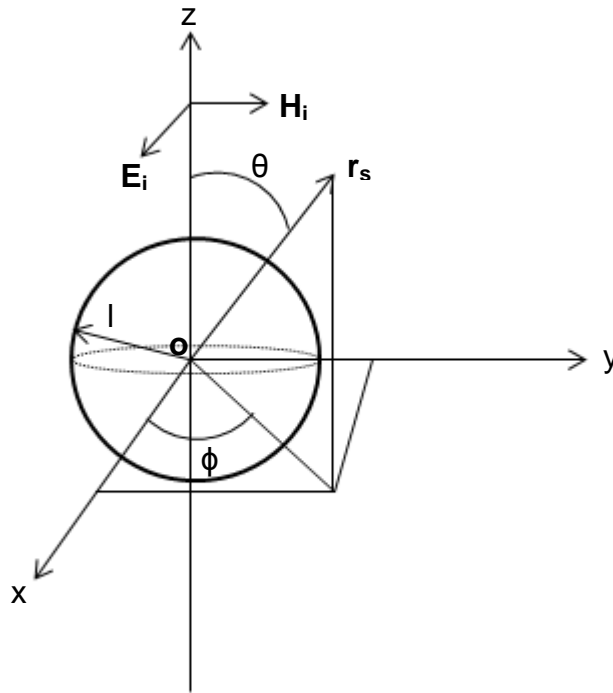
Molekyylien välimatkan ollessa aallonpituutta pienempi puhutaan optisesti tiheästä aineesta. Valon sirotessa tiheästä aineesta sironneiden aaltojen interferenssi on tärkeässä roolissa. Eteenpäin sirotessa aallot interferoivat keskenään toisiaan vahvistaen, mutta kaikkiin muihin suuntiin sirotessa on interferenssi heikentävää. Optisesti tiheissä aineissa sironnasta ei siis juurikaan tapahdu sivuille tai taaksepäin. [14]

Rayleigh-sironta on molekyylisirontaa. Sirottajan koon kasvaessa molekyylisironta ei ole isossa roolissa, vaan sironnasta hallitsevat Mie-sironta sekä moninkertaiset heijastumiset ja taittumiset. Hiukkasten ollessa aallonpituuden suuruusluokkaa ( $x \sim 1$ ) puhutaan Mie-sironnasta. Sironta ei ole enää isotrooppista, vaan sironnakuvio koostuu piikeistä ja minimeistä. Mie-teoria on monimutkainen Besselin funktioista ja Legendren polynomeista koostuva matemaattinen teoria, joka kuvaa sähkömagneettisten aaltojen sironnasta mielivaltaisen kokoisesta homogeenisesti pyöreästä dielektrisestä hiukkasesta. [16] [17] Mie-sironnassa eteenpäin siroaa valoa huomattavasti enemmän kuin muihin suuntiin. Mie-sironnan vuoksi pilvet nähdään valkoisina: pilven vesimolekyylit toimivat Mie-teorian mukaisina sirottajina, jolloin aallonpituudesta riippumaton sironta nähdään valkoisena. [14] [15]

Kuva 2.5 on esitetty pyöreästä partikkelista sironneen lineaarisesti polarisoituneen taso-aallon sirontageometria. Valon sironnasta voidaan tarkastella sironneen intensiteetin avulla:

$$I = I_0 \frac{F(\theta, \phi, \lambda)}{\left(\frac{2\pi r_s}{\lambda}\right)^2}, \quad (2.39)$$

jossa  $r$  on etäisyys sirottajasta ja  $F$  on sirontafunktio, joka riippuu tulevan valon aallonpituudesta sekä sirottajan koosta, muodosta ja optisista ominaisuuksista. Pyöreälle partikkelille sirontafunktiolla ei ole  $\phi$ -riippuvuutta. [18]



**Kuva 2.5: Pyöreästä partikkelista sironneen lineaarisesti polarisoituneen tasoaallon sirontageometria.** Partikkelin, jonka halkaisija on  $l$ , keskipiste on origossa, ja tuleva valo on polarisoitunut positiivisen  $x$ -akselin suuntaan. Valo siroaa suuntaan  $\mathbf{r}_s$ , jota määrittävät polaarikulmat  $\theta$  ja  $\phi$ .

Sirontavuorovaikutusala määritellään [18]

$$C_{sir} = \frac{1}{I_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I r^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} F(\theta, \varphi, \lambda) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2.40)$$

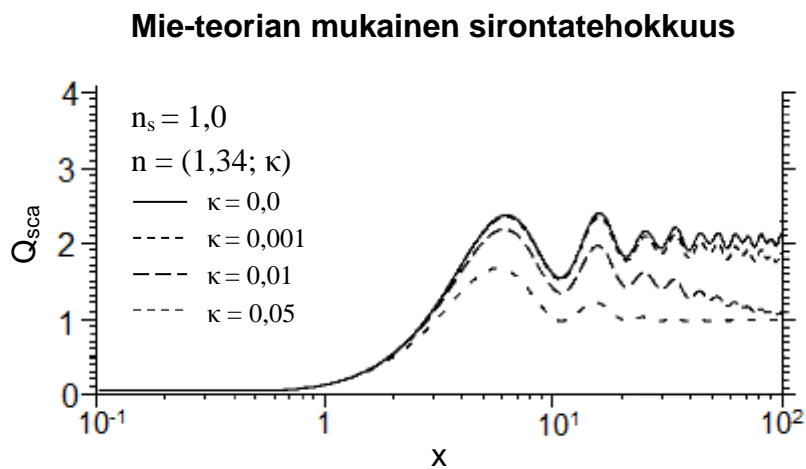
Valon osuessa sirottajaan osa valosta vaimenee pois. Vaimeneminen muodostuu absorptiosta ja sironnasta. Vaimennustehokkuudella  $Q_{vaim}$  tarkoitetaan vaimentuneen energian suhdetta tulevan säteen kokonaisenergiaan sirottajan poikkileikkausalalla. Vastaavasti sirontatehokkuus  $Q_{sir}$  ja absorptiotehokkuus  $Q_{abs}$  tarkoittavat sironneen ja absorboituneen energian suhdetta tulevan säteen kokonaisenergiaan sirottajan poikkileikkausalalla. Sattumistehokkuus on sirontatehokkuuden ja absorptiotehokkuuden summa [18]:

$$Q_{vaim} = Q_{sir} + Q_{abs} . \quad (2.41)$$

Sirontatehokkuus  $Q_{sir}$  saadaan sirontavaikutusalan ja sirottajan geometrisen poikkileikkauksen  $s_g$  avulla [18]:

$$Q_{sir} = \frac{C_{sir}}{s_g}. \quad (2.42)$$

Mie-sironnan tapauksessa sirontatehokkuus sirottajan kokoparametrin funktiona muodostaa kuvan 2.6 muotoisen kuvaajan. Sirontatehokkuuskuvaajan maksimien ja minimien arvot ja sijainnit riippuvat sekä sirottajan että ympäröivän aineen kompleksisesta taitekertoimesta [19]. Kuvaajasta nähdään, että sironta on tehokkainta kokoparametrin ollessa  $x \approx 6$ , eli sirottajan ollessa aallonpituuden kokoluokkaa, kun sirottajan taitekerroin on  $n = 1,0$ .



**Kuva 2.6: Mie-teorian mukainen sirontatehokkuus kokoparametrin funktiona.** Ylin käyrä kuvaa sirontatehokkuuden riippuvuutta kokoparametrista, kun sirottajaa ympäröivä aine ei absorboi valoa (taitekerroin reaalinen). Seuraavat käyrät ovat tapauksista, jossa absorptiokerroin on 0,001, 0,01 ja 0,05. Sirottajan taitekerroin on 1,0 ja ympäröivän aineen taitekertoimen reaaliosta on 1,34. Ympäröivän aineen taitekerroin vastaa veden taitekerrointa. Kuvaaja on muokattu lähteestä [19].

Kuvassa 2.7 on esitetty sirontakuviot Rayleigh-sironnalle ja Mie-sironnalle pyöreästä partikkelista.



**Kuva 2.7: Sirontakuviot Rayleigh- ja Mie-sironnalle.** Sirottajan koon kasvaessa eteenpäin sironta korostuu. Kuvassa tuleva valo kulkee vasemmalta oikealle.

Suurilla hiukkasilla ( $x \gg 1$ ) sironta riippuu suuresti hiukkasen muodosta. Sirottajan koon kasvaessa eteenpäin siroavan valon osuus kasvaa. Suurilla hiukkasilla sironnan tarkasteluun voidaan käyttää geometrista optiikkaa. [15]

Sirontakuvio ja -voimakkuus riippuvat hiukkasen koon lisäksi myös sen muodosta. Rakenteiden monimutkaistuessa tarvitaan sironnan mallintamiseen yhä vaativampia metodeja, jotka ottavat huomioon sirottajien muodon, orientaation sekä moninkertaisen sironnan rakenteista. Erilaisia sirontamalleja on ratkaistu niin erimuotoisille hiukkasille palloista sylintereihin [20] [7] kuin aggregaateille eli partikkelien kokoumille [21].

### 3. PAPERIN RAKENNE JA VALMISTUS

Paperin valmistus on monivaiheinen prosessi, jonka vaiheet riippuvat halutusta paperilaadusta. Paperi on rakenteeltaan monimutkainen puukuituverkosto, johon lisätään halutun lopputuloksen mukaan eri ominaisuuksia parantavia komponentteja. Tässä luvussa esitellään työn kannalta merkitykselliset osat paperin rakenteesta sekä valmistusprosessista.

#### 3.1 Rakenne

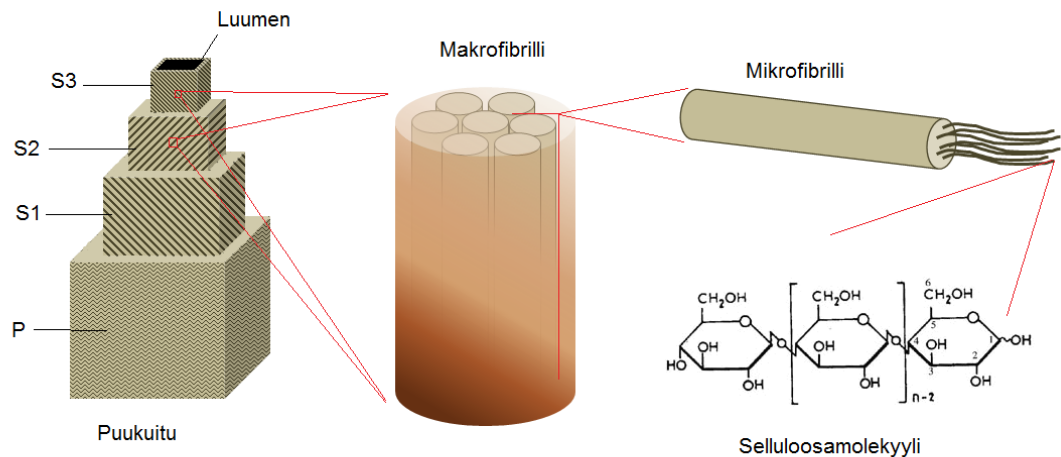
Paperi koostuu sattumanvaraisesti järjestäytyneistä puukuiduista. Kuitujen orientaatioon pyritään vaikuttamaan paperin valmistuksessa muun muassa viiran ja viirasuihkun välisellä nopeuserolla. Riittävän lähekkäin olevat kuidut ovat liittyneet toisiinsa Van der Waals -voimien, Coulombin voimien ja vetysidosten välityksellä [22]. Kuidut ovat sidoksia vahvempia, joten yleensä kuitujen väliset sidokset määräävät paperin lujuuden. Kuitujen pitkän rakenteen ja paperin ohuuden (alle 10 % kuidun pituudesta [23]) vuoksi kuitujen muodostamaa verkostoa voidaan tarkastella lähes kaksikulotteisena rakenteena. Kaksikulotteinen rakenne selittääkin monia paperin pinnalla tapahtuvia ilmiöitä. Kuitenkin huokoisella kolmiulotteisella rakenteella on merkittäviä vaikutuksia moniin ominaisuuksiin, kuten opasiteettiin, rakenteen lujuuteen ja nesteiden läpäisyyn. [9] [2]

Huokoinen rakenne muodostuu kuitujen ja täyteaineiden väliin jäävästä tyhjien aukkojen muodostamasta verkostosta [9]. Huokosten jakaumaan ja kokojakaumaan vaikuttaa kuitujen jakauma [23]: huokosten määrä pinta-alayksikköä kohti kasvaa lineaarisesti neliömassan kasvaessa. Myös kuitujen ominaisuudet vaikuttavat huokosten määrään. Joustavat ja leveät kuidut muodostavat vähemmän huokosia kuin jäykät ja kapeat kuidut. Kolmiulotteinen huokosrakenne vaikuttaa relativistiseen sidosalaan (RBA, engl. *relativistic bonding area*) ja sitä kautta mekaanisiin ominaisuuksiin. RBA on kuitujen pinnan sidotun alan suhde koko pinta-alaan ja se riippuu poikkileikkauksen dimensiosta ja kuitujen joustavuudesta sekä jauhatuksesta ja märkäpuristuksesta. [2]

Puukuidut koostuvat kuidun kerrostuneesta seinämästä sekä ontosta keskiosasta, luumenista (kuva 3.1). Seinämä koostuu neljästä kerroksesta: P, S1, S2 ja S3. P-seinä (primary wall) on uloin kerros, ja sitä seuraa sekundääriseinän uloin kerros S1. Nämä kerrokset poistetaan yleensä lähes kokonaan mekaanisessa kuidutusprosessissa. S1-seinän alla on sekundäärikerroksen keskikerros S2, joka on yleensä seinämän kerroksista mekaanisilta ominaisuuksiltaan vahvin. S2-kerroksen ja luumenin välillä on sekundäärikerroksen sisin kerros S3. S2 ja S3-kerrokset koostuvat mikrofibrillikimppujen muodostamista makrofibrilleistä sekä niiden välillä olevista selluloosamolekyyleistä, hemisellu-



loosasta ja ligniinistä. Mikrofiibrillit puolestaan koostuvat selluloosamolekyylien muodostamista kimpuista. [2] [24] [7]



**Kuva 3.1: Puukuidun rakenne.** Puukuitu koostuu neljästä kerroksesta (P, S1, S2 ja S3) sekä sisällä olevasta luumenista. S2- ja S3-kerrokset koostuvat mikrofiibrillikimppujen muodostamista makrofibrilleistä. Mikrofiibrillit puolestaan koostuvat selluloosakimpuista. Selluloosamolekyylin rakennekaava on muokattu lähteestä [25].

Paperi koostuu puukuitujen lisäksi hienoaineesta sekä täyteaineista. Hienoaine on muutamien mikrometrien kokoisia rikkoutuneen kuidun osia. Suurimmat hienoainepartikkelit ovat kuitufragmentteja ja pienimmät fibrillien osia. Kemiallisessa massassa hienoainetta on vähemmän kuin mekaanisessa massassa. [2] Hienoainepartikkelit vaikuttavat paperin mekaanisiin ja optisiin ominaisuuksiin estämällä tai muodostamalla kuitujen välisiä sidoksia, täyttämällä huokosia sekä toimimalla pienten kuitujen kaltaisesti [4]. Hienoainepartikkeleiden on osoitettu [4] vetävän kuituja lähemmäs toisiaan pienentäen huokoisuutta ja lisäävän tiheyttä täyttämällä kuitujen välisiä tyhjiä tiloja. Kemiallisen massan hienoaineella on suuren pintansa ansiosta suuri sitoutumiskyky. Suurin osa hienoaineesta onkin paperissa sitoutuneena. Sidosten muodostumisen vuoksi kemiallisen massan hienoainepitoisuuden kasvaessa paperin vetolujuus ja tiheys kasvavat. Mekaanisen massan hienoaine puolestaan pysyy osittain sitoutumattomana. Sitoutumattomat pinnat kasvattavat valonsirontakerrointa. Mekaanisen hienoaineen lisäys pienillä määrillä kasvattaa hieman tiheyttä, mutta isoilla hienoainepitoisuuksilla tiheys pysyy lähes vakiona. [3] Täyteaineina käytetään usein mineraalipigmenttejä, kuten kaoliinia ja saostettua kalsiumkarbonaattia, PCC:tä (engl. *precipitated calcium carbonate*). Käytettyimpien mineraalipigmenttien valonsirontaominaisuuksia on esitetty Taulukko 4.1.

### 3.2 Valmistus

Puussa tiukasti toisiinsa sitoutuneet kuidut tulee erottaa toisistaan, jotta kuituja voidaan käyttää paperin raaka-aineena. Kuidut saadaan eroteltua kemiallisesti tai mekaanisesti. Kemiallisessa kuidutuksessa (engl. *pulping*) puiden sidosaine ligniini poistetaan lähes kokonaan keittämällä raakamateriaalia kemikaalien kanssa [26]. Teollisuudessa käytössä on pääasiassa kaksi valmistusmenetelmää [27] [26]:

- Kraft-prosessi eli sulfaattiprosessi
- Sulfiittiprosessi

Kraft-prosessissa käytettävät kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfaatti (Na<sub>2</sub>S). Kraft-menetelmä on maailmanlaajuisesti käytetyin kemiallinen kuidutusmenetelmä. Sulfiittiprosessia ei sen sijaan juurikaan enää käytetä. Sulfiittiprosessissa kemikaaleina käytetään kalsium-, magnesium-, natrium- tai ammoniumbisulfidia. Menetelmä on siis hyvin joustava: eri kemikaaleja käyttämällä pystytään vaihtelevaan pH-arvoa halutusti.

Mekaanisessa kuidutuksessa kuitujen väliset sidokset rikotaan nimensä mukaisesti mekaanisesti. Rikkomien suoritetaan siten, että muodostuu kuitukimppuja, yksittäisiä kuituja sekä kuitufragmentteja eli kuidun paloja [27]. Tarkoituksena on säilyttää suurin osa ligniinistä. Ligniini estää vetysidosten muodostumista kuitujen välille, joten lujuusominaisuudet ovat heikommät, mutta sironta- ja opasiteettiominaisuudet ovat paremmat kuin kemiallisilla massoilla [28] [26]. Kuidutusprosesseja on monia erilaisia:

- Puuhioketta (GW, engl. *groundwood*) valmistetaan painamalla pyöreää puutavaraa hiovaa pintaa vasten. Valmistus tapahtuu joko kivihionnalla ilmanpaineessa (SGW, engl. *stone groundwood pulping*, nykyisin GW) tai paineistettuna (PGW, engl. *pressure groundwood pulping*). [26] [27]
- Jauhettua mekaanista massaa (RMP, engl. *refiner mechanical pulp*) valmistetaan puuhakkeesta 100 °C lämpötilassa jauhimessa [26]. RMP on pääprosessina harvinainen.
- Termomekaaninen massa (TMP, engl. *thermo-mechanical pulp*) valmistetaan esikäsittelemällä puu höyryllä korkeassa lämpötilassa (110 °C – 130 °C [26]) ennen jauhamista. Höyrytys pehmentää ligniiniä ja irrottaa osan kuitujen uloimasta kerroksesta paljastaen lisää pintaa kuitujen välisille sidoksille.
- Kemimekaanisen (CMP, engl. *chemi-mechanical pulp*) ja kemitermomekaanisen massan (CTMP, engl. *chemi-thermo-mechanical pulp*) valmistuksessa käytetään mekaanisen energian lisäksi natriumsulfaattia, karbonaattia tai hydroksidia pehmentämään haketta.

Paperimassasta muodostuu paperikoneessa viirojen päällä paperiraina, eli yhtenäinen paperirata. Märkä paperiraina puristetaan, jotta rainasta saadaan mahdollisimman kuiva

ja vahva. Paperi kuljetetaan yleensä kahden huovan välissä tai yhden huovan alla tai päällä. Puristus tehdään kahden vastakkain painetun telan välissä veden kerääntyessä paperirainasta huopiin. [26]

Märkä ja puristettu paperimassa kuivataan haihduttamalla. Paperin kuivuessa kuitujen välille muodostuu vetysidoksia, jotka kasvattavat paperin lujuutta. Eri kuivaustapoja on useita [26]:

- Kontaktikuivaus höyrylämmitteisellä sylinterillä – Sylinterin kuuma sisäpinta lämmittää paperirainaa, jolloin vesi höyrystyy rainasta.
- Puhalluskuivaus – Paperiin puhalletaan kuumaa ilmaa suurella nopeudella
- Infrapunakuivaus
- Puristuskuivaus ja impulssikuivaus – Puristuksen ja kuivatuksen yhdistelmiä, joissa paperi painetaan kuumaa pintaa vasten

Kalanteroimalla kuiva paperi saadaan paperin pinnan ominaisuuksia muokattua käyttökohteelle sopivaksi. Kalanteroinnissa paperi puristetaan kahden pyörivän rullan välissä tietyissä olosuhteissa. Lopputulokseen vaikuttavia ominaisuuksia ovat linjapaine, käsittelyaika, rullien elastisuus sekä rullien pinnan lämpötila ja sileys. Kalanteroimalla pystytään vaikuttamaan paperin kiiltoon, pinnan sileyteen ja tiheyteen, mutta se aiheuttaa paperin tummumista sekä alentaa vaaleutta ja opasiteettia. Esimerkiksi hyvälaatuiselle painopaperille tärkeitä pintaominaisuuksia ovat kiilto ja pinnan sileys. Kalantereita on käytössä teollisuudessa monenlaisia, esimerkiksi konekalanteri, kitkakalanteri sekä superkalanteri. Tässä työssäkin käytetty superkalanteri koostuu tyypillisesti 9–12 rullasta, jotka ovat vuorotellen kovia ja elastisia. [26]

## 4. PAPERIN OPTISET OMINAISUUDET

Paperin optisilla ominaisuuksilla (vaaleus, väri, kiilto ja opasiteetti) eli sillä, miltä valmis paperi näyttää, on tärkeä rooli käyttötarkoitukseen sopivaa paperilaatua valittaessa. Kiilto ja opasiteetti, eli läpinäkyvättömyys, ovat hyvin tärkeitä ominaisuuksia painopaperille. Paperioptiikan avulla voidaan suunnitella ja tuottaa optimaalisia ominaisuuksia sisältäviä paperilaatuja. [29] Paperin optiset mittaukset perustuvat heijastuskertoimien ja heijastavuuden mittauksiin. Paperin heijastavuus  $R_\infty$  (heijastuskyky) tarkoittaa yksikerroksisesta paperista muodostetun paksun pinon heijastussuhteen (heijastusluku, heijastuneen valon osuus) mittausta. [30] Paksulla pinolla tarkoitetaan niin paksua pinoa, ettei heijastuskerroin muutu paksuuden kasvaessa. Paperin heijastusluvulla  $R$  tarkoitetaan paperin heijastaman intensiteetin suhdetta täydellisen heijastavan kappaleen heijastamaan intensiteettiin. Heijastusluku  $R_0$  kuvaa heijastussuhdetta mustaa taustaa käyttäen. [29]

Tässä luvussa käsitellään paperiarkkien tärkeimpiä optisia ominaisuuksia: kirkkautta, kiiltoa, väriä ja fluoresenssia sekä opasiteettia. Pääpaino on valon sirontaa käsittelevällä alaluvulla 4.4, joka on työn kannalta olennaisin paperin optinen ominaisuus. Alaluvussa 4.5 esitellään paperitekniikassa yleisesti käytetty Kubelka-Munk-teoria valonsironnalle ja absorptiolle sekä sen sovelluksia.

### 4.1 Karheuden vaikutus heijastumiseen

Luvussa 2.1 käsiteltiin valon heijastumista ja Fresnelin yhtälöitä, jotka kuvaavat heijastumista ja taittumista tasaisesta pinnasta. Pintaa voidaan pitää tasaisena, jos Rayleigh'n

ehto  $karheus < \frac{\lambda}{8\cos(\theta_i)}$  toteutuu. Papereille ehto ei kuitenkaan täyty. Yleensä pinnan

karheus mitataan korkeuseroina. Myös korkeuspiikkien avaruudellisella sijainnilla on merkitystä. Kun sijaintia analysoidaan autokorrelaatioanalyysin avulla, saadaan määritettyä keskimääräinen lateraalinen koko eli korrelaatiopituus. Korkeuseron ollessa aallonpituutta pienempi, ja korrelaatiopituuden korkeutta suurempi, voidaan karheuden vaikutusta heijastusintensiteettiin kuvata Beckmann-Spizzichino –yhtälöllä:

$$I = I_0 e^{-\left(4\pi \frac{\sigma}{\lambda} \cos \theta_i\right)^2} \quad (4.1)$$

missä  $I$  on heijastunut intensiteetti,  $I_0$  on tuleva intensiteetti,  $\sigma$  on pinnan karheuden standardipoikkeama,  $\lambda$  valon aallonpituus ja  $\theta_i$  on tulokulma. Epätasainen, karhea pinta

siis pienentää heijastussuhdetta  $I/I_0$ . Karheuden standardipoikkeama  $\sigma$  viittaa pinnan huippujen korkeuksiin. Karheuden ollessa samaa suuruusluokkaa tai pienempää kuin aallonpituus puhutaan mikrokarakheudesta. Makrokarakheudella tarkoitetaan aallonpituutta suurempaa karheutta. [3]

## 4.2 Vaaleus ja kiilto

Paperin vaaleutta mitataan usein valon siniselle aallonpituudelle, koska paperissa oleva ligniini absorboi paljon sinisen aallonpituuden valoa aiheuttaen kellertävän värin. Paperilla, joka ei absorboi paljon sinistä valoa, sanotaan olevan suuri vaaleus. [30] Vaaleuden mittaamiseen käytetään ISO 2470 -standardimittausta, jossa valon UV-sisältö on säädetty vaaditulle tasolle. Paperin vaaleus lasketaan kertomalla vaaleusfunktio  $G(\lambda)$  ja spektrinen heijastusluku  $R(\lambda)$  keskenään [29]:

$$Br = \sum R(\lambda)G(\lambda) \quad . \quad (4.2)$$

Paperin kiillolla tarkoitetaan paperin kykyä peiliheijastaa valoa. Korkea kiilto voi haitata lukemista valon heijastuessa silmiin, mutta toisaalta luo myös paremman laadun vaikutelman sekä syventää värejä painotuotteissa. [30]

## 4.3 Väri ja fluoresenssi

Materiaalin värin määrittää sen absorboiman ja heijastaman valon aallonpituudet. Kappale nähdään esimerkiksi sinisenä sen absorboidessa vihreää ja punaista valoa, ja heijastaessaan sinisen aallonpituuden valoa. Musta kappale absorboi kaikkia aallonpituuksia ja valkoinen ei absorboi juuri mitään. Paperin valmistuksessa suurin osa ligniinistä poistetaan. Jäljelle jäävä ligniini absorboi sinistä valoa tehden paperista kellertävän. Keltaisuutta saadaan vähennettyä lisäämällä sinistä väriainetta tai fluoresoivaa valkaisuainetta (FWA). FWA-molekyylit absorboivat UV-valoa ja tuottavat sinistä valoa. [3]

## 4.4 Valonsironta ja opasiteetti

Kuitujen ja pigmenttien pinnat heijastavat paperiin tulevaa valoa. Osa valosta tunkeutuu kuitujen sisälle ja taittuu muuttaen kulkusuuntaansa. Heijastuneet ja taittuneet valonsäteet jatkavat kulkuansa paperissa heijastuen ja taittuen yhä uudestaan kohdatessaan rajapintoja. Heijastumisen ja taittumisen lisäksi valo siroaa aallonpituutta pienemmistä hiukkasista. Paperissa sironta on anisotrooppista. Paperitekniikassa moninkertaista heijastumista ja taittumista sekä sirontaa pienistä hiukkasista kutsutaan yhdessä valonsironnaksi. Valon etenemistä sirottavassa ja absorboivassa materiaalissa kuvataan radiatiivisella siirtoteorialla [31] [5].

Opasiteetilla tarkoitetaan paperin läpinäkyvyyttä. Paperin, jolle painetaan tai tuostetaan tekstiä ja kuvia, opasiteetin tulisi olla riittävän suuri, jotta toiselle puolelle painetut kohteet eivät häiritse toisen puolen tarkastelua. Opasiteetti on mustaa taustaa vasten olevan paperiarkin heijastusluvun  $R_0$  ja heijastavuuden  $R_\infty$  suhde sadalla kerrottuna:

$$Op = 100 \frac{R_0}{R_\infty}. \quad (4.2)$$

Yleensä opasiteetin tulee olla vähintään 80, jotta painatuksen läpinäkyvyys olisi riittävän pieni. Opasiteettia voidaan parantaa neliömassaa tai valon sirontaa kasvattamalla. [29] Myös absorptio vaikuttaa opasiteettiin.

### VALON SIRONTAAN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Sironta tapahtuu kahden aineen rajapinnasta, kun aineiden välillä on taitekerroinero. Vain sitomattomat pinnat voivat osallistua valon sirottamiseen [3]. Mitä enemmän sidoksia muodostamatonta pintaa on, sitä enemmän tapahtuu sirontaa. Lastumaisten täyteaineiden lisäys vähentää kuitujen välisiä sidoksia, jolloin sironta-ala kasvaa. Pigmentit estävät myös hienoainehiukkasten takertumista kuituihin. Sidokset vaikuttavat kuitenkin paperin mekaanisiin ominaisuuksiin. Mitä enemmän sidoksia on, sitä vahvempaa paperi on. [3] Usein valonsironnan kasvattaminen heikentääkin paperin lujuusominaisuuksia. Paperissa sironta tapahtuu kuitujen ja ilman välisistä rajapinnoista sekä sattumanvaraisesti paperiin levinneistä täyte- ja hienoainepartikkeleista, mikä tekee paperista optisesti varsin monimutkaisen rakenteen [3] [8]. Toisiaan lähellä olevat yksittäiset sirottajat tekevät moninkertaisesta sironnasta tärkeän [5].

Sirontaan vaikuttavat muun muassa seuraavat tekijät:

- Partikkelikoko,
- Huokosten koko ja määrä,
- Täyteaineen taitekerroin sekä
- Kuidun rakenne ja muoto

Sironta kasvaa partikkelikoon pienetessä. Sironta on voimakkainta partikkeleista, joiden koko on likimain puolet tulevan valon aallonpituudesta. Partikkelikoon pienentyessä tätä pienemmäksi sirontakerroin pienenee nopeasti. Huokosten kokonaistilavuuden kasvaessa sirontakerroin kasvaa. Kapealla kokojakaumalla ja hiukkasten optimikoolla saadaan aikaiseksi hyvä sironta. Täyteainehiukkasten muoto ja rakenne kuitenkin vaihtelevat usein hiukkasesta toiseen, ja niiden vuorovaikutus kuitujen ja hienoaineen kanssa on monimutkaista, joten selkeää suhdetta koon ja sironnan välillä ei tiedetä. [3]

Paperikuitujen taitekerroin on luokkaa 1,53–1,56 [3] [8] [32] ja ilman 1 [14]. Sironta tapahtuu kahden taitekertoimen rajapinnassa, joten hyvä sironta saadaan aikaiseksi mahdollisimman suurella taitekerroineroilla. Yleisimpien täyteaineiden taitekertoimet ja

valonsirontakertoimet on esitetty Taulukko 4.1. Taulukosta nähdään, että titaanioksidilla ( $\text{TiO}_2$ ) on hyvin suuri valonsirontakerroin. Se onkin hyvin tehokas täyteaine: titaanioksidia tarvitaan vain kymmenesosa kaoliinin tai kalsiumkarbonaatin määrästä, jotta saavutetaan vastaava kasvu opasiteetissa. [3] Täyteaineen taitekertoimen ollessa lähellä kuitujen taitekerrointa ei kuitujen ja täyteaineen välille muodostu optista rajapintaa. Näin ollen sironta tapahtuu vain kuitujen ja täyteaineiden ilman kanssa muodostamista rajapinnoista.

**Taulukko 4.1:** Yleisimpien täyteaineiden taitekertoimet ja valonsirontakertoimet. Taulukko on muokattu lähteestä [3].

Materiaali	Taitekerroin	Valonsirontakerroin ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )
Kaoliini	1,57	70–120
GCC ( $\text{CaCO}_3$ )	1,61	120–140
PCC ( $\text{CaCO}_3$ )	1,61	210–270
Kalsinoitu savi	1,56	200–300
$\text{TiO}_2$ , anataasi	2,55	450–650
$\text{TiO}_2$ , rutiili	2,76	450–650

Myös kuidun poikkileikkauksen muoto sekä soluseinän rakenne ja paksuus vaikuttavat sirontakertoimeen [33] [7].

## 4.5 Kubelka-Munk -teoria

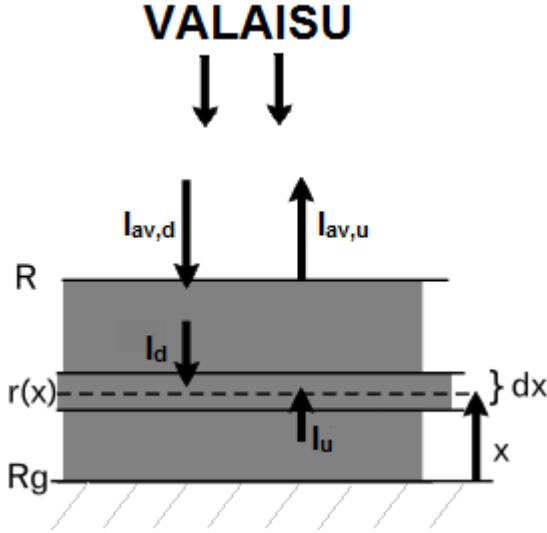
Kubelka-Munk -teoria (KM-teoria) on paperitekniikassa yksi yleisimpiä sironnan ja absorption arviointiin käytettyjä teorioita [29] [5]. Valonsironnan standardimittaus ISO 9416 (ks. luku 7.1) perustuu KM-teoriaan. Teoriassa oletetaan, että valo kulkee vain kahteen vastakkaiseen suuntaan, ilman ja materiaalin välillä ei tapahdu pintailmiöitä, sironta ja absorptio aineessa ovat isotrooppisia ja että sirottavat ja absorboivat kohdat ovat jakautuneet aineeseen homogeenisesti [29] [34]. Paperiarkki on taustan päällä ja valaistaan ylhäältä (ks. Kuva 4.1). Taustaa kohti etenevä intensiteetti  $I_{av,d}$  on keskiarvo kaikista alaspäin etenevistä säteistä, ja valaistua pintaa kohti etenevä intensiteetti  $I_{av,u}$  on keskiarvo kaikista ylöspäin etenevistä säteistä [34]. Etäisyydellä  $x$  taustaa vasten olevasta pinnasta ohut kerros  $dx$  on valaistu intensiteetillä  $I_d(x)$  yläpuolelta ja  $I_u(x)$  alapuolelta. Valon kulkiessa kerroksen läpi osa valosta absorboituu ja osa siroaa, mikä pienentää intensiteettejä  $I_d$  ja  $I_u$  arvojen  $(S + K)I_d dx$  ja  $(S + K)I_u dx$  verran.  $S$  ja  $K$  ovat Kubelka-Munk-kertoimet sironnalle ja absorptiolle. Intensiteettien kokonaismuutokset ovat [29] [35]:

$$-dI_d = -(S + K)I_d dx + SI_u dx \quad (4.3)$$

ja

$$dI_u = -(S + K)I_u dx + SI_d dx, \quad (4.4)$$

joissa sirontaa vastakkaisiin suuntiin kuvaavat termit  $SI_u dx$  ja  $SI_d dx$  on lisätty intensiteetteihin  $I_d$  ja  $I_u$ . [29]



**Kuva 4.1: Kubelka-Munk -teorian johdon kuvaaminen.** Arkki on asetettu taustalle, jonka heijastusluku on  $R_g$ , ja valaistaan yläpuolelta. Etäisyydellä  $x$  taustasta  $dx$ :n paksuinen kerros valaistaan intensiteetillä  $I_d(x)$  ylhäältäpäin ja intensiteetillä  $I_u(x)$  alhaaltaan. Intensiteetit  $I_{av,d}$  ja  $I_{av,u}$  ovat keskiarvo kaikista alaspäin ja ylöspäin etenevistä säteistä. Kuva on muokattu lähteestä [29].

Paperin heijastusluku  $R$ , heijastusluku  $R_0$  ja heijastavuus  $R_\infty$  voidaan laskea seuraavien kaavojen avulla:

$$R = \frac{R_\infty \left( \frac{1}{R_\infty} - R_g \right) \exp \left[ Sw \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right] + \frac{R_g - R_\infty}{R_\infty}}{\left( \frac{1}{R_\infty} - R_g \right) \exp \left[ Sw \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right] + R_g - R_\infty} \quad (4.5)$$

$$R_0 = \frac{R_\infty \exp \left[ Sw \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right] - R_\infty}{\exp \left[ Sw \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right] - R_\infty^2} \quad (4.6)$$

ja



$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \cdot \frac{K}{S}}, \quad (4.7)$$

joissa  $w$  on paperiarkin neliömassa ja  $R_g$  taustan heijastusluku. Usein käytetään mustaa taustaa, jolloin  $R_g = 0$  ja  $R = R_0$ . Tällöin sironta- ja heijastuskertoimet voidaan laskea seuraavista kaavoista:

$$S = \frac{1}{w} \frac{R_{\infty}}{1 - R_{\infty}^2} \ln \left( \frac{R_{\infty} (1 - R_0 R_{\infty})}{R_{\infty} - R_0} \right) \quad (4.8)$$

$$K = \frac{S (1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}. \quad (4.9)$$

Kubelka-Munk-sirontakerroin  $S$  ja -absorptiokerroin  $K$  riippuvat aineen sironta- ja absorptio-ominaisuuksista. Alkuperäisen KM-teorian mukaan riippuvuudet ovat seuraavat [31]:

$$S = s \quad (4.10)$$

ja

$$K = 2\kappa, \quad (4.11)$$

joissa  $s$  on aineelle ominainen sirontakerroin ja  $\kappa$  absorptiokerroin. Erilaisten kuitujen ja täyteaineiden sekoituksille voidaan laskea KM-sirontakertoimen ja -absorptiokertoimen laskennalliset arvot  $S_{bl}$  ja  $K_{bl}$ :

$$S_{bl} = S_1 X_1 + S_2 X_2 + S_3 X_3 + \dots \quad (4.12)$$

$$K_{bl} = K_1 X_1 + K_2 X_2 + K_3 X_3 + \dots \quad (4.13)$$

joissa  $S_n$  on sirottajan KM-sirontakerroin,  $K_n$  sirottajan KM-absorptiokerroin ja  $X_n$  sirottajan osuus seoksesta. Sirontakertoimen tapauksessa tulee muistaa, ettei sirontakerroin todellisuudessa summaudu näin yksinkertaisesti sirottajien välisten vuorovaikutusten, eli sidosten muodostumisen ja muodostumisen estymisen, vuoksi. Myös kalanterointi sekä paperin pinnan käsittely vaikuttaa todellisiin sironta- ja absorptiokertoimiin. [3]

Edellä mainittujen oletusten vuoksi alkuperäisellä KM-teorialla on paljon puutteita. Mitatun opasiteetin arvon on havaittu muuttuvan vaihdettaessa arkin mittauspulta sekä valonsirontakertoimen riippuvan mittauksissa käytetystä taustasta. Lisäksi arkin valonsirontakerroin riippuu neliömassasta ja absorptiokerroin kasvaa kalanteroinnissa. [3] Myös kertoimien  $K$  ja  $S$  sekä kertoimien  $s$  ja  $a$  välinen epälineaarisuuden on osoitettu

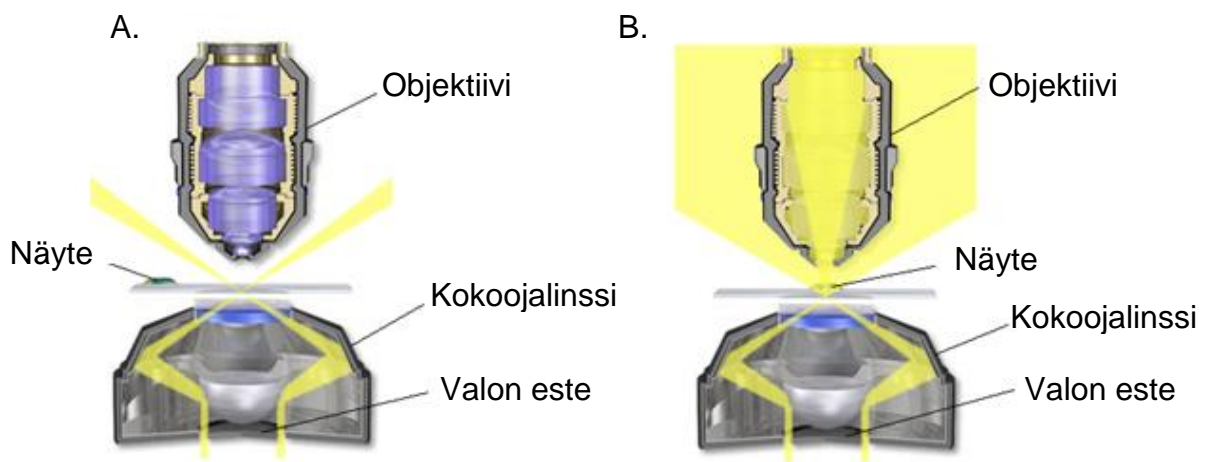
aiheuttavan ongelmia teoriassa [35] [34]. Kubelka-Munk-teorian puutteille on esitetty useita korjauksia ja täydennyksiä erilaisille käyttötarkoituksille [3] [34–37]. Korjaukset kuitenkin monimutkaistavat teoriaa. KM-teoria on yhä laajassa käytössä paperiteollisuudessa sen yksinkertaisuuden vuoksi.

## 5. MITTAUSLAITTEISTO

Työn tarkoituksena oli tutkia erilaisista massoista valmistettujen papereiden mikroskooppista valon sirontaa. Näytteet kuvattiin sironta- eli dark field –mikroskoopilla, jotta löydettiin valoa hyvin sirottavat kohdat, ja pystyttiin vertailemaan paperin rakenteiden sirontavoimakkuuksia sironneen valon intensiteetin kautta. Rakenteiden tarkasteluun käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia. Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytettäessä näytteen tulee johtaa sähköä, joten näytteet täytyi päällystää metallilla. Alaluvussa 5.1 esitellään dark field –mikroskoopin toimintaperiaate ja rakenne. Lisäksi kerrotaan lyhyesti optiseen mikroskopiaan liittyvistä parametreista. Alaluvussa 5.2 käsitellään pyyhkäisyelektronimikroskooppia.

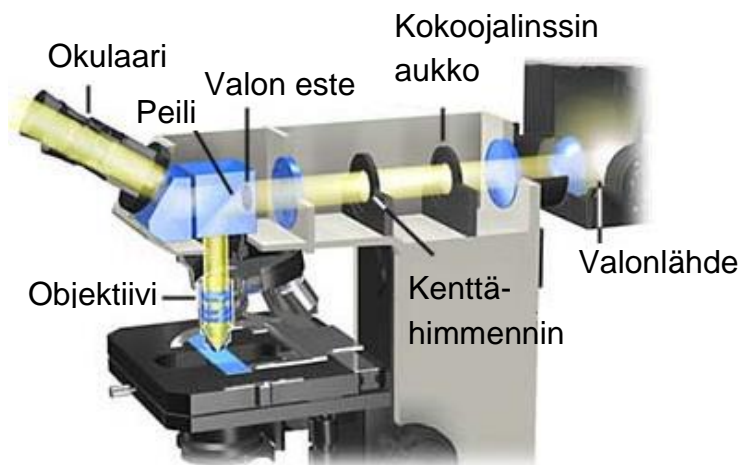
### 5.1 Sirontamikroskooppi

Sironta- eli dark field (DF) –mikroskopia perustuu valon sirontaan näytteessä. Valoken-  
tstä estetään keskimmäisten säteiden kulku, jolloin fokusoidessa muodostuu ontto kartionmuotoinen valokeila. Valon säteiden osuessa näytteeseen ne taittuvat, diffraktoituvat ja siroavat objektiiviin (kuva 5.1B) muodostaen näytteestä kirkkaan kuvan mustalle taustalle. Ilman näytettä valonsäteet siis ohittavat objektiivin kuvan 5.1A mukaisesti, ja muodostuva kuva on täysin musta.

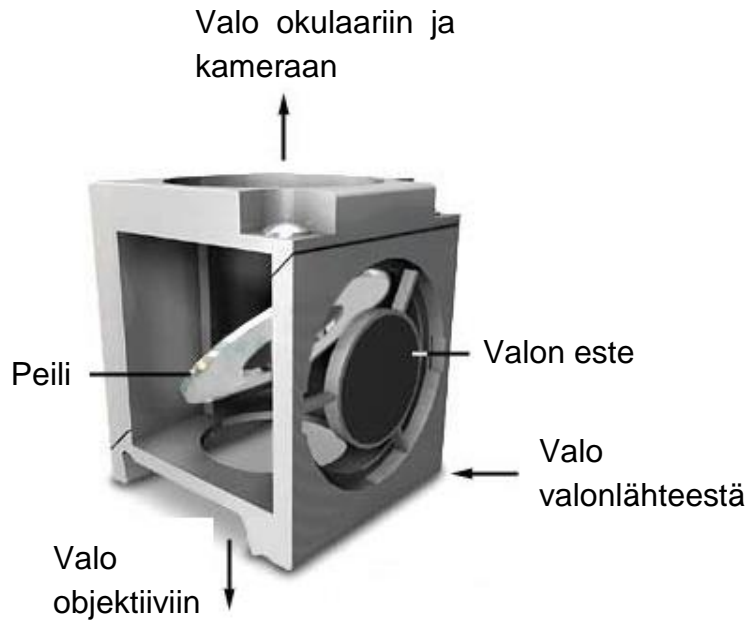


**Kuva 5.1: Valon kulkeminen kokoojalinssistä objektiiviin.** Kuvassa A näyte on valonsäteiden ulkopuolella, jolloin kokoojalinssissä olevan valon esteen muodostama ontto kartiomainen valokeila ohittaa objektiivin kokonaan. Kuvassa B näyte on tuotu valonsäteisiin, jolloin näytteen sirottamat säteet saavuttavat objektiivin. Kuva on muokattu lähteestä [38].

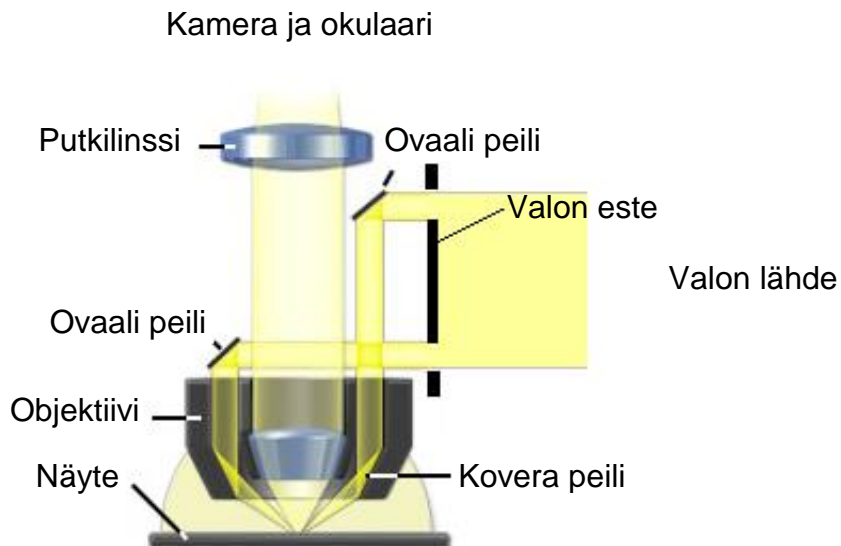
Koska kuvan muodostuminen DF-mikroskoopissa perustuu näytteen sirottamaan valoon, voidaan sitä käyttää läpinäkyviin ja värjäämättömien kohteiden tarkasteluun. Kuvan 5.1 järjestelmissä näyte valaistetaan läpivalaisulla. Tässä tutkimuksessa käytettiin pintavalaisua (Carl Zeiss, Axio Imaging MAT), jolloin valo tulee näytteeseen samalta puolelta kuin objektiivi sen kerää, eikä näin ollen kulje näytteen läpi. Pintavalaisunmenetelmän konfiguraatio on esitetty kuvassa 5.2. Valo tulee vaakasuunnassa valonlähteenä toimivasta halogeenilampusta elliptiselle peilille, joka ohjaa valon alaspäin objektiivin reunoilla kohti näytettä. Näytteen sirottama valo kulkee objektiivin keskiosassa kohti okulaaria ja kameraa. Valon esteen ja elliptisen peilin muodostama järjestelmä on esiteltykuvassa 5.3. Kuvassa 5.4 esitetään valon kulkeminen objektiivissa.



**Kuva 5.2: Pintavalaisumenetelmän kokoonpano.** Valonlähteestä saapuva vaakasuora valo ohjataan peilin avulla kulkemaan alaspäin objektiivin läpi kohti näytettä. Peilin ja valon esteen rakenne on kuvattu tarkemmin Kuva 5.3. Valon kulkeminen objektiivissa on esitetty Kuva 5.4. Kuva on muokattu lähteestä [39].



**Kuva 5.3:** Pintavalaisussa käytettävä peilisysteemi DF-valaisulle. Valonlähteestä tulevasta valosta estetään keskimmäisten valonsäteiden kulku. Elliptisen peilin avulla valo ohjataan objektiiviin, ja näytteestä heijastuva valo kulkeutuu vastakkaiseen suuntaan peilissä olevan reiän läpi kohti okulaaria ja kameraa. Kuva on muokattu lähteestä [39].



**Kuva 5.4:** Valon kulku objektiivissa. Ontto valokartio ohjataan ovaalin peilin avulla objektiivin reunoja pitkin näytteeseen, jonka sirottama valo kulkee objektiivin keskiosaa kohti okulaaria ja kameraa. Kuva on muokattu lähteestä [40].

Numeerinen aukko on objektiiville tai kokoojalinssille määritelty suure, joka kuvaa komponentin kykyä kerätä valoa. Numeerinen aukko määritellään seuraavasti:

$$NA = n \sin \theta, \quad (5.1)$$

missä  $n$  on väliaineen taitekerroin ja  $\theta$  on optisesta akselista mitattuna suurin kulma, jolla komponentti pystyy keräämään tulevat valonsäteet. Koska ilman taitekerroin on noin 1,00 [14], on numeerisen aukon maksimiarvo 1,00 ilman ollessa väliaineena (”kui-  
vat” objektiivit). Mikäli numeerisesta aukosta halutaan tätä suurempi, tulee objektiivin ja näytteen välillä käyttää immersioainetta, esimerkiksi vettä ( $n = 1,33$ ) tai immersioöl-  
jyä ( $n = 1,47$ ) [41].

Optisella resoluutiolla tarkoitetaan pienintä kahden pisteen välistä etäisyyttä, jolla pis-  
teet ovat vielä erotettavissa toisistaan. Mitä pienempi resoluutio, sitä tarkempia kuvia  
saadaan. Kuvatason (xy-tason) resoluutiolle esitetään kaksi eri kaavaa:

$$re_{xy,A} = \frac{\lambda}{2NA} \quad \text{ja} \quad (5.2)$$

$$re_{xy,R} = \frac{0,61\lambda}{NA}, \quad (5.3)$$

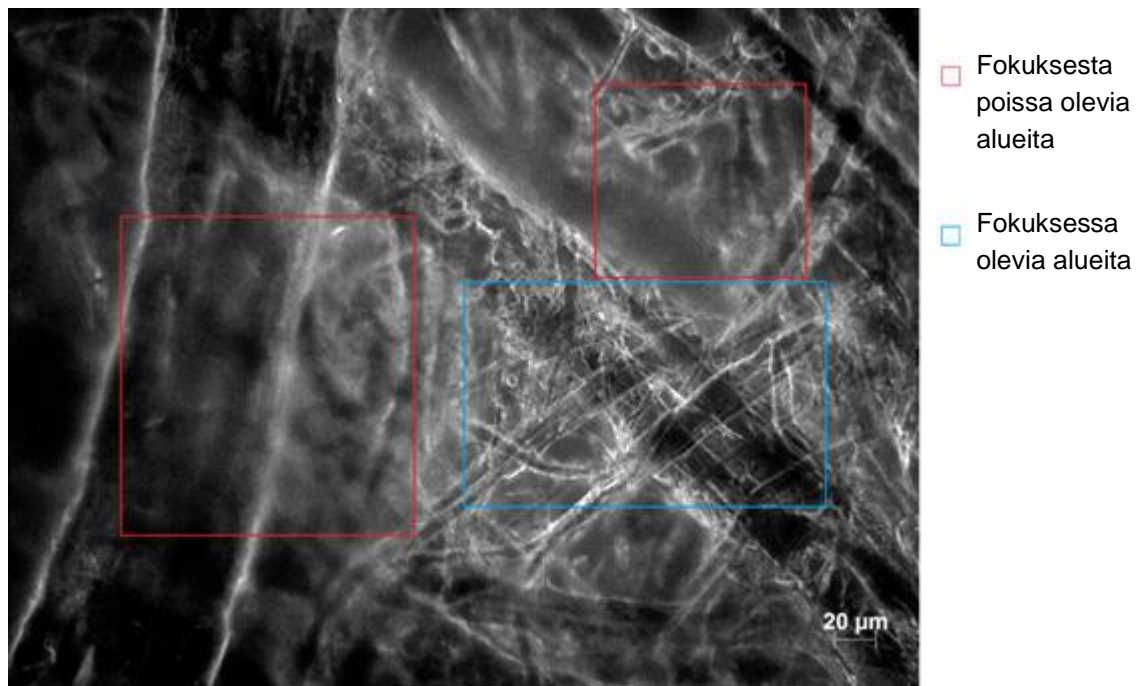
joissa alaindeksi  $A$  viittaa Abben määritelmään ja alaindeksi  $R$  Rayleigh’n määritelmään [42]. Suuremmalla numeerisella aukolla ja pienemmällä aallonpituudella saadaan siis parempi erottelukyky. z-suunnassa eli syvyys suunnassa resoluution riippuvuus numeerisesta aukosta on vahvempi [43]:

$$re_z = \frac{2\lambda n}{(NA)^2}. \quad (5.4)$$

Numeerisen aukon kasvaessa resoluutio siis pienenee nopeasti. Pieni syvyys suunnan resoluutio vaikeuttaa näytteeseen fokusoimista: fokustasossa on vain pieni osa pinnasta, ja kohdat, jotka eivät ole fokuksessa, näkyvät kuvassa sumuisina kerroksina. Syvyys suunnan fokusointiin liittyy resoluution lisäksi myös mikroskoopin syvyystarkkuus. Syvyystarkkuudella tarkoitetaan sitä etäisyysaluetta optisella akselilla, jolla tarkastelta-  
va kohde on vielä riittävästi fokuksessa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että näytteen ei tarvitse olla tarkasti fokusointitasossa, vaan sijainti voi poiketa tästä syvyystarkkuu-  
den verran ilman, että kuvan tarkkuus huononee. Myös syvyystarkkuus riippuu objek-  
tiivin numeerisesta aukosta sekä valon aallonpituudesta [43]:

$$D = \frac{\lambda n}{NA^2} \quad (5.5)$$

Syvyysterävyys siis pienenee, eli huononee, numeerisen aukon kasvaessa. Kuvassa 5.5 on 50-kertaisella suurennoksella kuvattuja paperikuituja numeerisen aukon ollessa 0.7. Tällä numeerisella aukolla z-suunnan resoluutio on  $re_z \approx 2,24\mu m$  ja syvyystarkkuus  $D \approx 1,12\mu m$ . Fokusoidut kohdat näkyvät kuvassa kirkkaina, kun taas osat, joihin ei ole fokusoitu, muodostavat sumean kohdan kuvaan. Syvyystarkkuutta voidaan parantaa keinotekoisesti ottamalla useita kuvia muuttamalla objektiivin ja näytteen välistä etäisyyttä, ja yhdistämällä kuvien tarkat kohdat keskenään. Tästä on kerrottu enemmän luvussa 6.1.



**Kuva 5.5: Sirontamikroskooppikuva paperikuiduista.** Valomikroskoopilla kuvattaessa pystytään fokusoimaan vain pieneen kerrokseen kerrallaan syvyys suunnassa. Syvyys-suunnan resoluutio on kääntäen verrannollinen objektiivin numeerisen aukon neliöön. Fokusoimattomat kohdat näkyvät sumuisina alueina (punaiset) ja fokusoidut terävinä kirkkaina alueina (sininen).

Objektiivien kuvausominaisuudet ilmoitetaan muodossa suurennos/NA. Objektiivin oikea suurennos on laskettu niin, että objektiivi ja mikroskoopin putkilinssi yhdessä muodostavat objektiiviin merkityn suurennoksen. Tutkimuksessa käytettiin objektiiveja 5x/0.13, 10x/0.20, 20x/0.40 sekä 50x/0.70. 5- ja 10-kertaisilla suurennoksilla otettiin laajemman alueen kattava yleiskuva näytteestä, ja 20- ja 50-kertaisilla suurennoksilla tarkempi kuva pienemmästä alueesta.

Taustan vaikutusta DF-kuvaan tutkittiin kuvaamalla näytteitä eri taustoilla sekä pelkkää taustaa ilman näytettä siten, että mikroskooppi oli fokusoitu näytteen korkeudelle. Eri taustoina tutkittiin mikroskooppilasia, puhdastilapaperia, mustaa metallilevyä sekä ilmaa. Näistä taustaksi valittiin ilma pelkästä taustasta otettujen referenssikuvien jakaumien perusteella.

Näytteen pintaa selattiin läpi sirontamikroskoopin avulla noin  $1\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  kokoiselta alueelta. Alueelta valittiin sekä muusta rakenteesta eriäviä kohtia että perusrakennetta hyvin edustavia kohtia, joista otettiin sirontamikrooppikuvat. Sekä kuvatun alueen että näytteen merkatun nurkan koordinaatit otettiin ylös, jotta sama kohta voitiin löytää myöhemmin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.

Mikroskoopin valaisemaa aluetta ja valaisun intensiteetin tasaisuutta tutkittiin tasaisesti sirottavan näytteen avulla. Näytteenä käytettiin hopeapäällysteistä hajaheijastinta, joka on hierretty hiontakoolla 600 (Thorlabs DG10-600-P01).

## 5.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

Toisin kuin valomikroskoopissa, elektronimikroskoopissa valotus toteutetaan elektronisuihkulla. Elektronit kiihdytetään kiihdytysjännitteen  $U$  avulla, mikä antaa elektroneille liike-energia  $E = eU$ . Hiukkasen aaltoluonnetta kuvaa de Broglien aallonpituus

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (5.5)$$

missä  $h$  on Planckin vakio,  $m$  on hiukkasen massa ja  $E$  hiukkasen kineettinen energia. Näin ollen kiihdytettyjen elektronien aallonpituus on jo pienillä kiihdytysjännitteillä ( $\sim 10^2\text{ V}$ )  $10^{-10}\text{ m}$ :n suuruusluokkaa. Elektronimikroskoopeissa käytettävät kiihdytysjännitteet vaihtelevat näytteestä ja halutusta tarkkuudesta riippuen muutamasta sadasta voltista aina kymmeniin kilovolteihin asti. Elektronisuihkun aallonpituus on siis selvästi pienempi kuin näkyvän valon, minkä vuoksi elektronimikroskoopilla päästään huomattavasti suurempaan tarkkuuteen kuin valomikroskoopilla.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM, engl. *Scanning electron microscope*) koostuu elektronilähteestä, elektronilinsseistä, pyyhkäisimestä sekä tunnistimesta. Pienen aallonpituuden elektronisuihku tuotetaan elektronitykillä. Elektronitykkityyppejä on kaksi erilaista: termiseen emissioon ja kenttäemissioon perustuvat elektronitykit. Lämpöemissiotykyissä katodia lämmitetään 1500–3000 kelvinin lämpötilaan. Korkea lämpötila irrottaa katodista elektroneja, jotka kiihdytetään katodin ja anodin välisellä kiihdytysjännitteellä. Kenttäemissiossa anodin lähellä olevasta volframilangasta tunnelloituu elektroneja. Kenttäemissiotykki vaatii mahdollisimman hyvän tyhjiön (paine enintään  $10^{-7}\text{ Pa}$ ), ja on tämän vuoksi vähemmän käytetty kuin lämpöemissiotykki. Termiseen emissioon perustuvalla tykille riittävä tyhjiöpaine on  $10^{-5}\text{ Pa}$ .

Elektronilinsien avulla säädetään elektronisäteen halkaisijaa. Linssi koostuu rautanapakengän sisään sijoitetusta kuparikäämistä, jonka läpi kulkema virta aiheuttaa linssiin magneettikentän. Magneettikentän voimakkuus kasvaa siirryttäessä kauemmas linssin akselilta. Epähomogeeninen magneettikenttä taivuttaa reunimmaisista elektroneista enem-



män kuin keskimmäisiä fokusoiden säteen yhteen pisteeseen. [44] Polttoväliä voidaan muuttaa virtaa muuttamalla. Säteen halkaisija  $d$  määritellään:

$$d = qM_1M_2, \quad (5.6)$$

jossa  $q$  on elektronilähteen efektiivinen halkaisija ja  $M_1$  sekä  $M_2$  ovat linssien suurenokset. [45]

Elektronisuihkun kirkkaus  $\beta$  riippuu käytetystä kiihdytysjännitteestä lineaarisesti, mutta myös elektronitykin tyypistä. Kenttäemissiotykeillä kirkkaus on suurempi kuin termisellä emissiolla. Kirkkaus määritellään seuraavasti:

$$\beta = \frac{i_B}{\left(\frac{1}{4}\pi d^2\right)\left(\pi\alpha^2\right)}, \quad (5.7)$$

jossa  $i_B$  on tulevan säteen virta ja  $\alpha$  on säteen kohdistuskulma. SEMin resoluutio ei voi olla pienempi kuin halkaisija  $d$ . Yhtälön (5.7) mukaan lähteen kirkkaus määrittää mikroskoopin resoluutorajan. [45]

Pyyhkäisin muodostuu joko pyyhkäisykeloista tai poikkeutuslevyistä. Muuttamalla levyissä tai keloissa kulkevaa jännitettä pystytään elektronisäteen kulkusuuntaa muuttamaan, eli poikkeuttamaan alkuperäisestä suunnastaan. Sädetä poikkeuttamalla voidaan koko kuva-alue kuvata elektronisäteellä pyyhkäisemällä.

Elektronien osuessa näytteeseen vuorovaikuttavat ne näytteen pinnan atomien kanssa. Vuorovaikutuksen tuloksena syntyviä signaaleja käytetään kuvan muodostamiseen. Vuorovaikutuksessa syntyy matalaenergisiä sekundäärielektroneja (epäelastinen sironnasta), korkeampienergisiä takaisinsironneita elektroneja (elastinen sironnasta), karakteristista röntgensäteilyä, Auger-elektroneja, valoa sekä lämpöä. Näistä kuvan muodostamiseen käytetään tavallisemmin sekundäärielektroneja (SE) sekä takaisinsironneita elektroneja (BSE). Sekundäärielektronien pienen energian vuoksi on niiden vuorovaikutustilavuus pienin, jonka vuoksi SE-signaalista saadaan paras mahdollinen resoluutio. Sekundäärielektroneiksi luetaan kaikki ne elektronit, joiden energia on alle 50 eV. Tätä suurempienergiset elektronit luetaan takaisinsironneiksi. BSE-signaaleiden sekä karakteristisen röntgensäteilyn avulla voidaan tehdä myös näytteen alkuainekoostumuksen mikroanalyysiä, sillä kyseisillä signaaleilla on vahva atomilukuriippuvuus.

Diplomityössä käytettiin Carl Zeissin Ultra-55 -pyyhkäisyelektronimikroskooppia. Mikroskoopin elektronitykki perustuu kenttäemissioon. Mikroskoopissa käytettävissä on neljä eri tunnistinta: sekundäärielektronien In-lens-tunnistin, sekundäärielektronien ET-SE-tunnistin sekä takaisinsironneiden elektronien AsB-tunnistin (kulmaselektiivinen takaisinsirontatunnistin engl. *Angular selective backscattering*) ja EsB-tunnistin (ener-

giaselektiivinen takaisinsirontatunnistin, engl. *energy selective backscattering*). In-lens-tunnistin sijaitsee primäärielektronisuihkun reitillä, ja on yhdistetty sähkömagneettisiin linssihin. Tunnistin kerää näytteestä SE1-signaalin, eli sekundäärielektronit, jotka muodostuvat suoraan siinä pisteessä, johon primäärielektronisäde on kohdistettu. ET-SE-tunnistin (Everhart-Thornley -tunnistin) sijaitsee mikroskoopin kammion seinämässä. Tunnistin kuvaa näytettä siis sivusuunnasta keräten SE2-elektronit. Tällöin näytteen pinnanmuodot saadaan selkeämmin esiin verrattuna suoraan ylhäältä päin kuvaaviin tunnistimiin. Tunnistimen keräin absorboi sekundäärielektronit keräysjännitteen avulla, ja elektronit ohjataan tuikeaineeseen. [46] EsB-tunnistin sijaitsee In-Lens-tunnistimen yläpuolella. EsB-tunnistin kerää vain takaisinsironneet elektronit suodinhilan avulla. Hilan jännitteen avulla pystytään valitsemaan vain halutun energiset takaisinsironneet elektronit, sekä estää sekundäärielektronien pääsy tunnistimelle. [47] AsB-tunnistin kerää suurilla kulmilla tulevat takaisinsironneet elektronit [48]. BSE-signaaleilla muodostettua kuvaa käytetään lähinnä eri alkuaineiden tunnistamiseen näytteistä: takaisinsirontakerroin kasvaa atomiluvun kasvaessa. Raskaammat alkuaineet näkyvät siis kuvassa kirkkaampina kuin kevyet alkuaineet.

Tässä työssä SEM-kuvat otettiin lähinnä näytteen topografian tarkastelun vuoksi, joten tunnistimena käytettiin ET-SE-tunnistinta. Kiihdytysjännitteenä käytettiin SE-tunnistuksessa 3 kV:a. Apertuurikokona käytettiin 30  $\mu\text{m}$ :ä. Näyte kiinnitettiin näytepidikkeeseen hiiliteipin avulla siten, että sirontamikroskooppikuvauksissa merkitty nurkka pystytettiin hiiliteipeistä muodostetun kulman avulla tunnistamaan. Koska sirontamikroskoopilla kuvattujen alueiden koordinaatit tiedettiin, pystytettiin SEMillä siirtymään merkitystä nurkasta oikeaan kohtaan näytettä. Objektiivilla 5x/0.13 otettuja sirontamikroskooppikuvia käytettiin alueen tunnistamiseen SEMissä.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytettäessä näytteen tulee johtaa sähköä, joten näytteet täytyi päällystää metallilla. Metallointi suoritettiin Instrumentti-Mattila Oy:n ja Coherent Finlandin suunnitteleman elektronisädehöyrystimen avulla. Metallina käytettiin kultaa, ja kultapinnoitteen paksuus oli 17 nm:ä.

## 6. KUVA-ANALYYSIMENETELMÄT

Kuvien käsittelyyn ja analysointiin käytettiin ImageJ-ohjelmaa. ImageJ on yleisesti saatavilla oleva Java-pohjainen kuvankäsittelyohjelma, joka on suunniteltu erityisesti teollisille kuville. Tässä luvussa esitellään työssä käytetyt kuvien käsittely- ja analysointimenetelmät: alaluvussa 6.1. kerrotaan z-pinottujen sirontamikroskooppikuvien muodostamisesta ja alaluvussa 6.2. sirontamikroskooppikuvien ja SEM-kuvien rekisteröinnistä ja yhdistämisestä.

### 6.1 Syvyysterävyuden parantaminen

Luvussa 5.1 kerrottiin optisen mikroskoopin objektiivin numeerisen aukon vaikutuksesta kuvan syvyystarkkuuteen ja resoluutioon. Paperin huokoisen rakenteen vuoksi numeerisen aukon kasvaessa fokuointi näytteeseen vaikeutui. Etenkin kalanteroimattomilla näytteillä kaikkialle fokusoitujen kuvien saaminen oli vaikeaa. Kerrostuneista rakenteista saadaan muodostettuja tarkkoja, jokaiseen kerrokseen fokusoituja kuvia ottamalla näytteen läpi z-suunnassa pienten välimatkojen (alle syvyysterävyuden) välein kuvia, joissa jokaisessa on eri kerros fokuksessa, ja yhdistämällä jokaisen kuvan terävät kohdat keskenään. Tutkimuksessa käytetyssä optisessa mikroskoopissa z-suunnan säätö on manuaalinen, mikä rajoitti välimatkan pituutta ja näin ollen kuvien määrää. Kuvat yhdistettiin *Extended Depth of Field* -nimisellä [49] [50] valmiilla liitännäisellä ImageJ:n avulla. Kuvien yhdistäminen perustuu aallokemuunnokseen (engl. *wavelet transform*). Mikroskoopin pistehajontafunktioon (PSF, engl. *point spread function*) perustuen fokuksessa olevat kohteet sisältävät enemmän korkeita taajuuksia kuin poissa fokuksessa olevat. Aallokemuunnoksen avulla voidaan kuvan taajuussisällöstä tehdä alueellista analyysiä, toisin kuin Fourier-muunnosta käytettäessä. *Extended Depth of Field* -liitännäisen algoritmi koostuu viidestä vaiheesta:

1. Vektorien muuttaminen skalaareiksi (monikanavaisen kuvan muuttaminen yksikanavaiseksi)
2. Diskreetti kompleksiaallokemuunnos (CWT, engl. *complex wavelet transform*)
3. Valintasäännön käyttäminen ja eheyden tarkistus
4. Käänteinen diskreetti kompleksiaallokemuunnos
5. Skalaareiden muuttaminen vektoreiksi

Aallokemuunnoksen avulla kuva saadaan hajotettua eri yksityiskohtia sisältäviin osakaistoihin (engl. *subbands*). Aallokemuunnoksen avulla saadaan hyödyllistä tietoa muunnoksen taustalla olevasta signaalista. Suuri aallokekerroin kertoo voimakkaista

yksityiskohdista, jotka *Extended Depth of Field* -liitännäisessä tarkoittaa terävää, eli fokuksessa olevaa kohtaa kuvassa. Liitännäinen käyttää muunnoksen kantana kompleksista Daubechies'n aalloketta. Tarkempaa tietoa kannasta löytyy lähteistä [51] [52]. Daubechies'n aallokkekantaa käyttäen pystytään muodostamaan CWT kompleksisilla yli- ja alipäästösuotimilla suodattamalla. Kaksiulotteinen CWT tehdään kuvapinon (engl. *stack*) jokaiselle kuvalle (engl. *slice*)  $s(\sim, \sim; z)$ . CWT:n tuloksena saadaan kompleksiset kertoimet  $c_j$ :

$$s(x, y; z) \rightarrow \{c_j(n, m; z)\}_j. \quad (6.1)$$

Kertoimen suurin arvo vastaa suurinta muutosta kirkkaudessa ja näin ollen kohteen terävyydessä. Jokaista pistettä valitaan edustamaan se kuva kuvapinosta, jonka aallokke-kertoimen itseisarvo kyseisessä pisteessä on suurin:

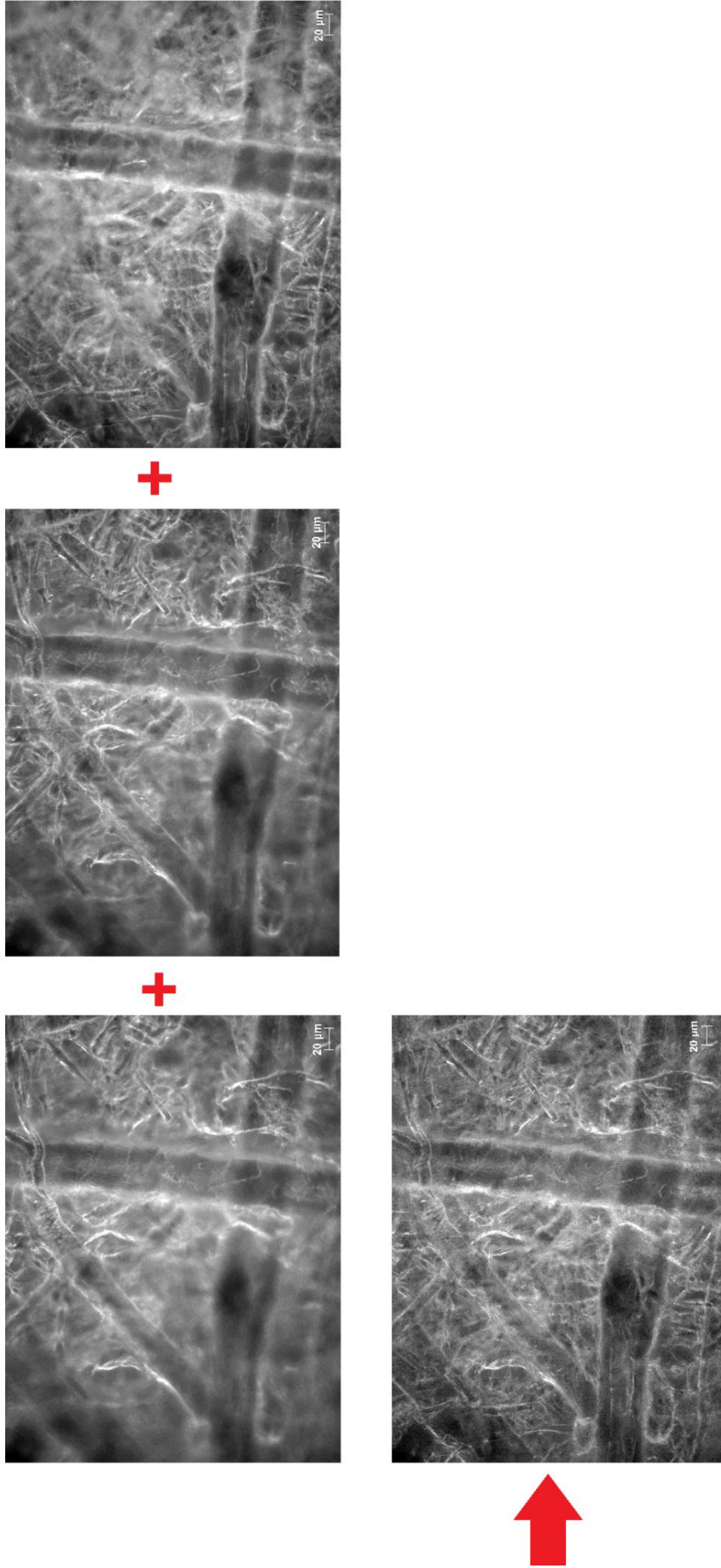
$$d_j(n, m) = c_j\left(n, m; \arg \max_z |c_j(n, m; z)|\right). \quad (6.2)$$

Valitun kuvan luku kuvapistettä kohti tallennetaan karttaan  $M$ . Eheys tarkastetaan sekä osakaistoista että avaruudellisesti kartasta. Jos 2/3 osakaistojen kertoimista on otettu samasta kuvasta, myös kolmas kerroin otetaan tästä kuvasta. Jos suurin osa vierekkäisistä numeroista kartan  $M$   $3 \times 3$ -ikkunasta ovat eri kuvista ( $k \neq j$ ), muutetaan luku  $M(n, m) = j$  lukuun  $M(n, m) = k$ . Eheystarkistuksen jälkeen kerroinmatriisi muutetaan kuvaksi suorittamalla käänteinen CWT:

$$\{d_j(n, m)\}_j \rightarrow p(x, y). \quad (6.3)$$

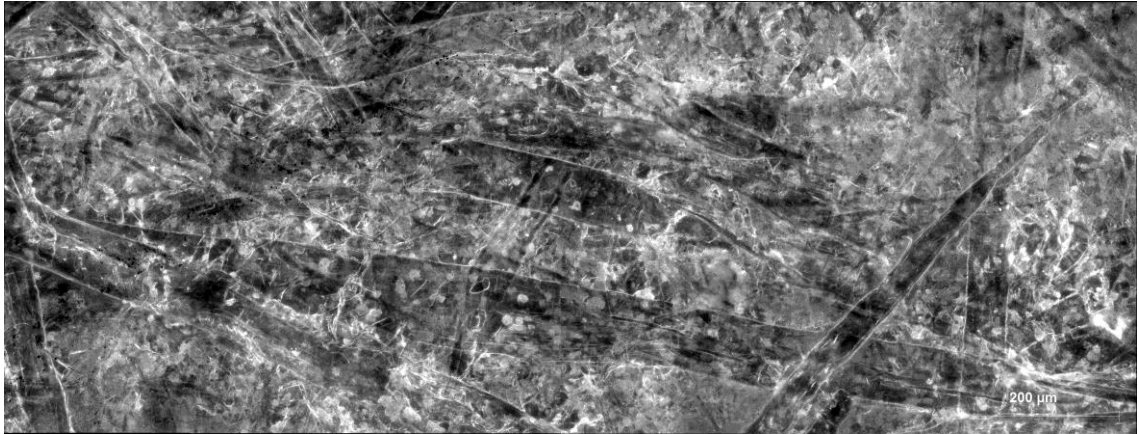
Muodostuneessa kuvassa kuvapisteet ovat kompleksilukuja, jotka muutetaan takaisin reaalityyppisiksi ottamalla jokaisesta kuvapistestä luvun reaaliosa. [50]

Kuvassa 6.1 on näytteen TMP-kraft + Täyteaine2 40 % kolmelta eri syvyydeltä 0.7/50x -objektiivilla otetut kuvat sekä näistä edellä mainitulla tavalla z-pinottu kuva. Kuvan sumuiset, ei-fokuksessa olevat kohdat johtuvat liian pienestä kuvamäärästä. Mikroskoopin näytteenpidikkeen manuaalisen z-suunnan säädön vuoksi kuvat ovat otettu liian harvakseltaan, jolloin kaikki kohdat eivät ole fokuksessa. Manuaalisesti säätämällä kuvien ottaminen riittävän tiheästi (alle 1,12  $\mu\text{m}$ ) on hyvin vaikeaa.



**Kuva 6.1:** z-suunnan pinotun kuvan muodostaminen. Näytteestä otetaan kuvia eri syvyyksiltä. Tällöin jokaiseen kuvaan saadaan fokukseseen eri osa näytteestä. Asettamalla kuvien terävät kohdat päällekkäin, saadaan muodostettua kuva, joka on fokuoitu kaikkiin näytteen kerroksiin. Pionomiseen käytettiin ImageJ:n liitännäistä Extended Depth of Field.

Syvyys suunnassa pinottuja kuvia tehtiin myös UPM NERCin tiloissa Lappeenrannassa Carl Zeissin mikroskoopin valmiilla liitännäisellä. Mikroskoopin omalla ohjelmalla pystyttiin tekemään myös mosaiikkikuvia. Mosaiikkikuvassa kuva-alue on laajennettu kuvatasolla siirtämällä näytettä automaattisesti haluttuun suuntaan tietyn pisteen ympärillä ja yhdistämällä saadut kuvat. Mosaiikkikuva pystytään muodostamaan myös z-pinottuna kuvana. Esimerkiksi kuva 6.2 on kalanteroidun näytteen TMP + Kraft + 30 % PCC mosaiikkikuva.



**Kuva 6.2:** *Kalanteroidun TMP + Kraft + 30 % PCC -näytteen mosaiikkikuva. Kuva koostuu vaakasuunnassa 6:sta ja pystysuunnassa 3:sta 50x-objektiivilla otetuista kuvista.*

## 6.2 Sirontamikroskoopi- ja SEM-kuvien rekisteröinti ja yhdistäminen

Kuvien rekisteröinnillä (engl. *registration*) tarkoitetaan kuvan suuntaamista toista kuvaa vastaavaksi. Rekisteröinnin jälkeen kuvat vastaavat toisiaan sekä suunnaltaan että kooltaan. Tässä työssä DF-kuvat rekisteröitiin SEM-kuvia vastaavaksi, jotta kuvat pystyttiin asettamaan päällekkäin niin, että rakenteet vastaavat toisiaan. Rekisteröinti tehtiin ImageJ:n valmiilla liitännäisellä TurboReg [53] [54]. TurboReg on erityisesti biolääketieteellisten kuvien rekisteröintiin valmistettu automaattinen algoritmi, joka perustuu kuvien pikseli-intensiteetteihin ja pyramidilähestymistapaan. Pyramidiesitys on monimittakaavainen signaalisitys, joka aloitetaan todellisesta tasosta (kuvasta), josta lasketaan karkeampi esitys seuraavalle tasolle [54]. Toinen rekisteröitävistä kuvista toimii lähdekuvana (suunnattava kuva) ja toinen kohdekuvana. Liitännäisessä on käytettävissä kolme eri suuntaamisvaihtoehtoa: manuaalinen, automaattinen ja 'batch'. Kaikissa suuntaamismenetyksissä rekisteröinti perustuu molemmista kuvista käyttäjän valitsemiin toisiaan vastaaviin merkkipisteisiin. Pisteiden määrä riippuu käytetystä kiertämistyyppistä. Kiertämistyyppäjä on viisi erilaista [55]:

1. **Siirto** (engl. *Translation*).

Kuvaa suoran suoraksi. Siirto tehdään yhden merkkipisteparin avulla. Lähtökuva siirretään oikealle paikalle siten, että lähtökuvan ja kohdekuvan merkkipisteet osuvat päällekkäin. Siirrosta lähtökuvan kahden kuvapisteen välinen etäisyys pysyy muuttumattomana, eli kuvaa siirretään alkuperäisessä koossaan oikealle paikalle kohdekuvan kokoisella taustalla.

2. **Jäykkä kappale** (engl. *Rigid Body*)

Kuvaa suoran suoraksi. Lähdekuvan siirtäminen tehdään yhden merkkipisteparin avulla, kuten Siirronkin tapauksessa (kohta 1). Lisäksi kuva kierretään kahden kulmaa kuvaavan merkkipisteen avulla.

3. **Porrastettu kääntö** (engl. *Scaled Rotation*)

Kuvaa suoran suoraksi. Lähdekuva asetetaan kohdekuvan suuntaiseksi ja siirretään oikealle paikalle kahden merkkipisteen avulla siten, että kuvapisteen väliset kulmat säilyvät (konformikuvaus).

4. **Affiini** (engl. *Affine*)

Kuvaa suoran suoraksi pitäen suorien väliset tasokulmat muuttumattomina. Yhdensuuntaiset suorat kuvataan siis yhdensuuntaisiksi ja kohtisuorat kohtisuoriksi. Affiinikuvaus vaatii kolme merkkipisteparia.

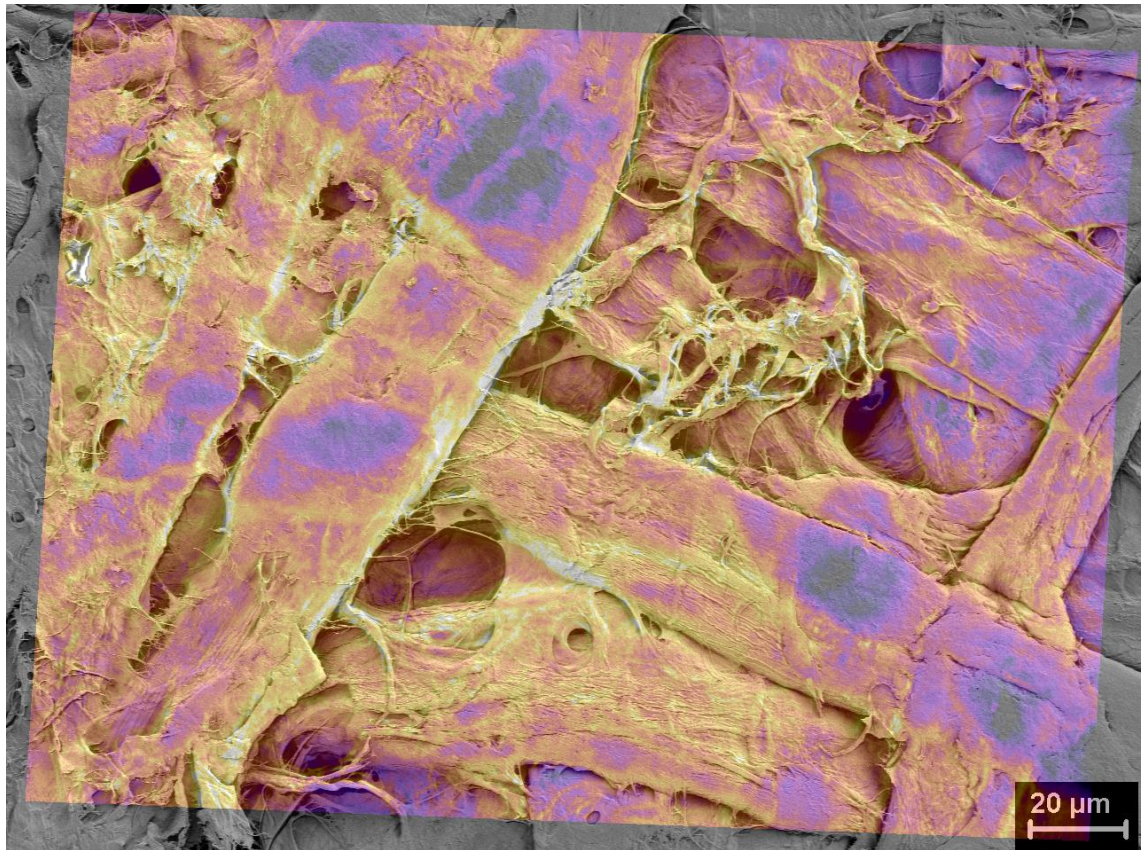
5. **Bilineaarinen** (engl. *Bilinear*)

Kuvaa suoran kartioleikkaukseksi. Kuvaus vaatii neljä merkkipisteparia.

Sirontamikroskooppikuvat rekisteröitiin affiinikuvausten avulla SEM-kuvien ollessa kohdekuvina.

Rekisteröidyt kuvat asetettiin päällekkäin ImageJ:n valmiin *Overlay*-toiminnon avulla, siten, että DF-kuvan läpinäkyvyys oli 40 %. Ennen päällekkäin asettamista DF-kuva väritettiin *Fire*-värikarttaa käyttäen, jotta sirontaerot näkyisivät selkeämmin SEM-kuvan päältä. *Fire*-värikartassa värit vaihtuvat liukuen mustasta sinisen, punaisen ja keltaisen kautta valkoiseen pikseli-intensiteetin kasvaessa. Sirontamikroskooppikuvissa siis tummat ja sinertävät alueet sirottavat vähän, kun taas keltaiset ja valkoiset sirottavat paljon (ks.kuva 6.3).





**Kuva 6.3:** TurboReg-liitännäisellä ja Overlay-toiminnolla tehty DF- ja SEM-kuvien yhdistelmä kalanteroidusta havupuusellunäytteestä. Kuva on väritetty Fire-värikartalla, joten kuvassa kirkkaana näkyvät valkoiset kohdat ovat eniten sirottavia alueita ja tummat sekä violetit kohdat huonosti sirottavia alueita.



## 7. TULOKSET

Työssä tutkittiin kolmesta eri näytesarjasta koostuvia paperiarkinäytteitä. Näytteet valmistettiin UPM:n toimesta. Alaluvussa 7.1 esitellään työssä tutkittavissa olleet näytteet, sekä niistä aikaisemmin suoritettut standardimittaukset ja niiden tulokset. Alaluvussa 7.2 esitellään tässä työssä tutkitut näytteet sekä niistä saatavilla oleva mittausdata. Koska mittausdata koostuu mikroskooppikuvista, ei itse dataa tässä luvussa voida esitellä. Mikroskoopin valaisualueet on esitetty alaluvussa 7.3.

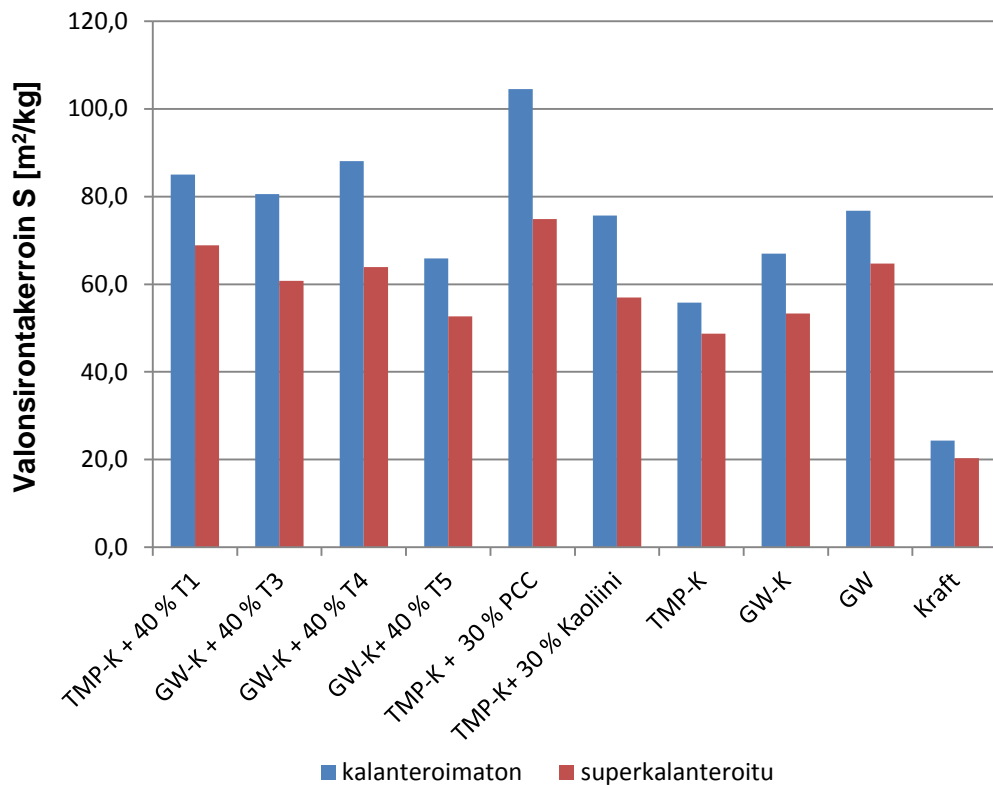
### 7.1 Näytesarjat

Ensimmäinen näytesarja koostui seitsemästä näytteestä, joissa tiheyttä oli varioitu eri valmistusmenetelmillä: märkäpuristuspaineella, superkalanteroimalla, pakastekuivauksella sekä syrjäyttämällä osa vedestä alkoholilla. Näytteet koostuivat GW-havupuusellu-seoksesta sekä TMP-havupuusellu -seoksesta. Havupuusellu on kraft-menetelmällä valmistettua kemiallista massaa. Sekoitussuhde näytteissä oli 80 % mekaanista massaa ja 20 % kemiallista massaa.

Toisessa ja kolmannessa näytesarjassa GW-havupuusellu- ja TMP-havupuusellu -seoksiin lisättiin erilaisia täyteaineita. Jokaisesta täyteainetta sisältävästä näytteestä tutkittiin sekä kalanteroitu että kalanteroimaton näyte. Täyteaineina olivat kaoliini, PCC sekä Täyteaine1, Täyteaine2, Täyteaine3, Täyteaine4 sekä Täyteaine5. Näytteet erosivat toisistaan myös täyteainepitoisuuksissa. Täyteaine korvaa osan TMP:stä/GW:stä: Täyteainepitoisuuden ollessa 20 % on TMP:n/GW:n osuus paperista 60 % ja havupuusellun 20 %. Kun täyteainetta on 40 %, on TMP:tä/GW:tä 40 % ja havupuusellua 20 %. Näytteille mitattiin standardimittauksilla erilaisten mekaanisten ja optisten ominaisuuksien arvoja, joista vetolujuus (ISO1924-3), sirontakerroin (ISO 9416), absorptiokerroin (ISO 9416) ja opasiteetti (ISO 2471) on esitetty taulukoissa 7.1, 7.2 ja 7.3.

Valonsirontakertoimet kalanteroimattomille ja kalanteroiduille näytteille on esitetty Kuva 7.1. Näytesarjojen 1 ja 2 arvot mittasi Laura Siitonen [56]. Näytesarjan 3 arvot mitattiin UPM NERCissä Lappeenrannassa. Näytteiden nimeämisessä on käytetty havupuusellun tilalla Kraft-sanaa. Näytteiden valmistuksesta kerrotaan tarkemmin lähteessä [56].

## Valonsirontakertoimet näytteissä (ISO 9416)



**Kuva 7.1:** Näytteiden sirontakertoimet standardimittauksista. Kuvaajassa nimillä TMP-K ja GW-K viitataan TMP:n ja Kraftin sekä GW:n ja Kraftin seokseen. T1-T5 tarkoittavat täyteaineita 1-5 (ks. taulukko 7.2 ja taulukko 7.3)

**Taulukko 7.1:** Näytesarja 1:n vetolujuus (ISO 1924-3), sirontakerroin (ISO 9416), absorptiokerroin (ISO 9416) ja opasiteetti (ISO 2471)

Näyte	Vetolujuus (kN/m)	Sirontakerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Absorptiokerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Opasiteetti (%)
GW + Kraft	2,89	67,0	0,94	91,5
TMP + Kraft	3,03	55,8	2,43	93,7
GW + Kraft, superkalanterointi	2,91	53,3	1,10	89,1
TMP + Kraft, superkalante-rointi	3,22	48,7	2,69	92,7
GW + Kraft, pakastekuivattu	0,92	107,0	0,87	94,9
GW + Kraft, 100 % EtOH	0,59	104,5	0,53	93,5
TMP + Kraft, 100 % EtOH	0,71	89,0	1,74	96,0

*Taulukko 7.2: Näytesarja 2:n vetolujuus (ISO 1924-3), sirontakerroin (ISO 9416), absorptiokerroin (ISO 9416 ja opasiteetti (ISO 2471)*

Näyte	Vetolujuus (kN/m)	Sirontakerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Absorptiokerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Opasiteetti (%)
Täyteaine1	-	110,9	2,74	99,9
Täyteaine2	-	50,5	3,40	99,6
TMP + Kraft + 20 % Täyteaine1	2,31	76,4	3,50	97,4
TMP + Kraft + 20 % Täyteaine1, kalanteroitu	2,41	64,0	3,74	96,8
TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1	1,86	85,0	3,33	98,2
TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1, kalanteroitu	1,96	68,9	3,65	97,8
TMP + kraft + 10 % kaoliini	2,52	66,8	2,83	95,6
TMP + kraft + 10 % kaoliini, kalan- teroitu	2,39	55,9	3,01	94,5
TMP + kraft + 30 % kaoliini	2,09	75,7	2,67	97,0
TMP + kraft + 30 % kaoliini, kalan- teroitu	2,14	57,0	2,90	96,1
TMP + kraft + 10 % PCC	2,35	80,5	2,76	96,7
TMP + kraft + 10 % PCC, kalantero- itu	2,32	64,7	2,88	95,3
TMP + kraft + 30 % PCC	1,84	104,5	2,30	98,2
TMP + kraft + 30 % PCC, kalantero- itu	1,84	74,9	2,43	96,7

**Taulukko 7.3: Näytesarja 3:n vetolujuus (ISO 1924-3), sirontakerroin (ISO 9416), absorptiokerroin (ISO 9416) ja opasiteetti (ISO 2471)**

Näyte	Vetolujuus (kN/m)	Sirontakerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Absorptiokerroin (m <sup>2</sup> /kg)	Opasiteetti (%)
<b>GW</b>	1,84	76,8	0,83	92,0
<b>GW, kalanteroitu</b>	-	64,7		
<b>Kraft</b>	4,30	24,3	0,23	67,5
<b>Kraft, kalanteroitu</b>	-	20,3		
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine3</b>	1,24	80,6	2,15	96,0
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine3, kalanteroitu</b>	-	60,8	1,98	93,0
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine4</b>	1,23	88,1	2,03	96,2
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine4, kalanteroitu</b>	-	63,9	1,96	93,1
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine5</b>	1,14	65,9	4,14	97,0
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine5, kalanteroitu</b>	-	52,7	4,25	95,2

## ISO 9416

ISO 9416 on paperin valonsironta- ja absorptiokertoimen laskemiseen käytetyn menetelmän kansainvälinen standardi. Menetelmä perustuu Kubelka-Munk –teoriaan (ks. luku 4.5). Menetelmässä mitataan yksittäisen arkin luminanssikerroin mustaa taustaa vasten, eli heijastusluku  $R_0$ , sekä paperille luontainen luminanssikerroin eli heijastusluku  $R_\infty$ . Valonsironta- ja absorptiokertoimet saadaan laskettua näistä KM-teorian avulla. Standardimenetelmässä käytetään CIE:n (kansainvälinen valaistuskomitea, ransk. *Commission Internationale de l'Eclairage*) standardivalaisua C [3]. C-valonlähde vastaa keskimääräistä päivänvaloa. Mittaukset koostuvat seuraavista vaiheista:

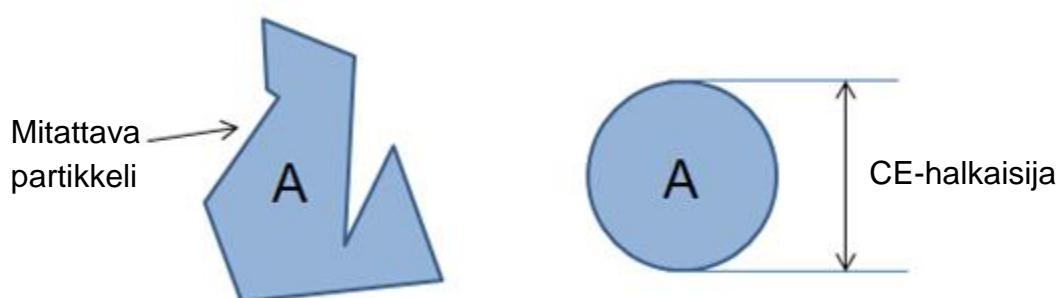
1. Mitataan viidestä testiarkista koostuvan pinon päällimmäisen arkin heijastusluku  $R_\infty$ .
2. Poistetaan päällimmäinen arkki, ja mitataan sen heijastusluku  $R_0$  mustaa taustalevyä vasten.
3. Siirretään mitattu arkki pinon alimmaiseksi, ja mitataan uuden päällimmäisen arkin heijastusluvut  $R_\infty$  ja  $R_0$ .
4. Toistetaan kohdat 1-3 kunnes kaikille viidelle arkille on mitattu heijastusluvut  $R_\infty$  ja  $R_0$ .
5. Käännetään pino ylösalaisin ja toistetaan kohdat 1-4.

6. Lasketaan heijastuslukujen  $R_\infty$  ja  $R_0$  keskiarvot, ja niitä käyttäen valonsironta- ja absorptiokerroin kaavojen (4.8) ja (4.9) avulla. Kaavaa (4.9) voidaan käyttää sellaisenaan, mutta kaava (4.8) tulee kertoa 1000:lla, jotta se noudattaa standardia.

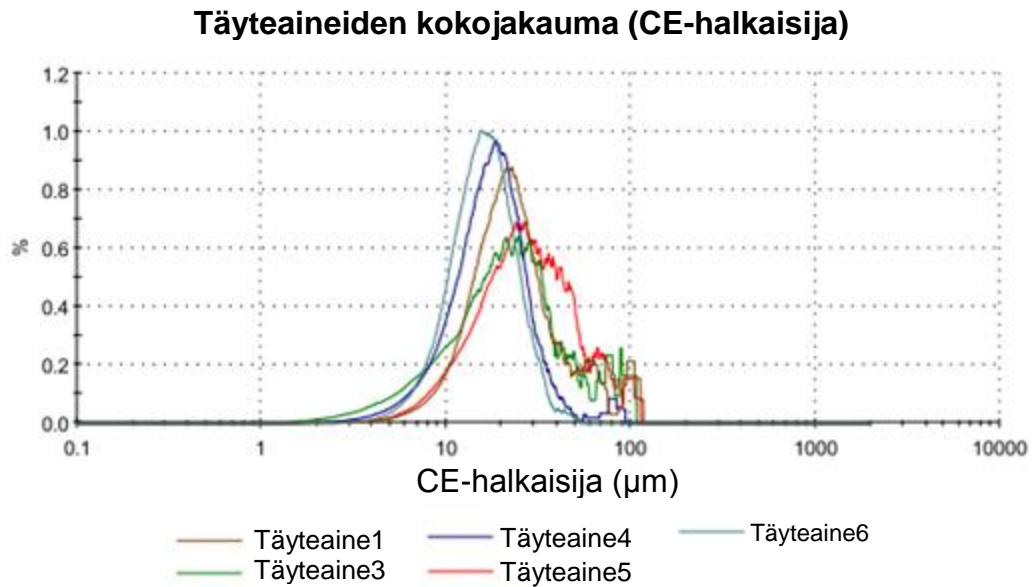
Mittauksissa tulee välttää likaantuneita ja selvästi vahingoittuneita kohtia arkeissa. [57]

Täyteaineiden kokojakaumat CE-halkaisijalla mitattuna on esitetty kuvassa 7.3. CE-halkaisija tarkoittaa sellaisen ympyrän, jonka pinta-ala on yhtä suuri kuin partikkelin, halkaisijaa (ks. kuva 7.2).

### CE-halkaisijan määrittäminen



**Kuva 7.2:** *CE-halkaisijan määrittäminen.* CE-halkaisija tarkoittaa mitattavan partikkelin pinta-alaa ( $A$ ) vastaavan ympyrän halkaisijaa.



**Kuva 7.3:** Täyteaineiden kokojakaumat CE-halkaisijan avulla ilmoitettuna. Kuvaajassa oleva Täyteaine6 ei ollut mukana tässä työssä. Partikkelikoot mitattiin ja kuvaaja piirrettiin Lappeenrannan teknillisessä yliopistossa.

## 7.2 Mittausdata

Näytteet kuvattiin sirontamikroskoopilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla luvussa 5 kerrotuin tavoin. SEM- ja DF-kuvat yhdistettiin luvussa 6 kerrotun rekisteröinnin avulla. Tutkitut näytteet sekä niistä olemassa oleva mittausdata on esitetty taulukoissa 7.4, 7.5 ja 7.6. Taulukoissa on listattuna tutkimuksessa mukana olleet näytteet sekä niistä saatavilla olevat mittausdatat. Sarake DF tarkoittaa sirontamikroskooppikuvaa, SEM pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvaa, EDF z-pinottuja kuvia ja Mosaic mosaiikkikuvia. Merkintä 'X' tarkoittaa, että näytteestä on olemassa kyseinen mittausdata, ja merkintä '-' tarkoittaa, ettei dataa ole kerätty. Merkintä 'epätäydellinen' tarkoittaa, ettei näytteestä ole riittävän hyvää vertailukelpoista dataa. Nämä mittausdatat on kerätty tutkimuksen alkuvaiheessa, ja kyseiset näytteet on myöhemmin jätetty pois tutkimuksesta.

*Taulukko 7.4: Näytesarja 1:sta saatavilla oleva mittausdata.*

Näyte	DF	SEM	TurboReg	EDF	Mosaic
GW + Kraft	X	X	20x	X	-
GW + Kraft, kal	X	X	50x	X	-
TMP + Kraft	X	X	-	X	-
TMP + Kraft, kal	X	X	-	X	-
GW + Kraft, pakastekuivattu	<i>epätäydellinen</i>	-	-	-	-
TMP + Kraft, 100 % EtOH	<i>epätäydellinen</i>	-	-	-	-
GW + Kraft, 100 % EtOH	<i>epätäydellinen</i>	-	-	-	-

*Taulukko 7.5: Näytesarja 2:sta saatavilla oleva mittausdata.*

Näyte	DF	SEM	TurboReg	EDF	Mosaic
Täyteaine1	<i>epätäydellinen</i>	-	-	X	-
Täyteaine2	<i>epätäydellinen</i>	-	-	X	-
TMP + Kraft + 20 % Täyteaine1	X	X	-	X	50x
TMP + Kraft + 20 % Täyteaine1, kal	X	X	-	X	50x
TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1	X	X	50x	X	-
TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1, kal	X	X	50x	X	-
TMP + Kraft + 10 % kaoliini	X	X	20x	X	-
TMP + Kraft + 10 % kaoliini, kal	X	X	20x, 50x	X	50x
TMP + Kraft + 30 % kaoliini	X	X	10x	X	-
TMP + Kraft + 30 % kaoliini, kal	X	X	50x	X	-
TMP + Kraft + 10 % PCC	X	X	20x	X	-
TMP + Kraft + 10 % PCC, kal	X	X	20x, 50x	X	-
TMP + Kraft + 30 % PCC	X	X	10x, 50x	X	-
TMP + Kraft + 30 % PCC, kal	X	X	10x, 50x	X	50x

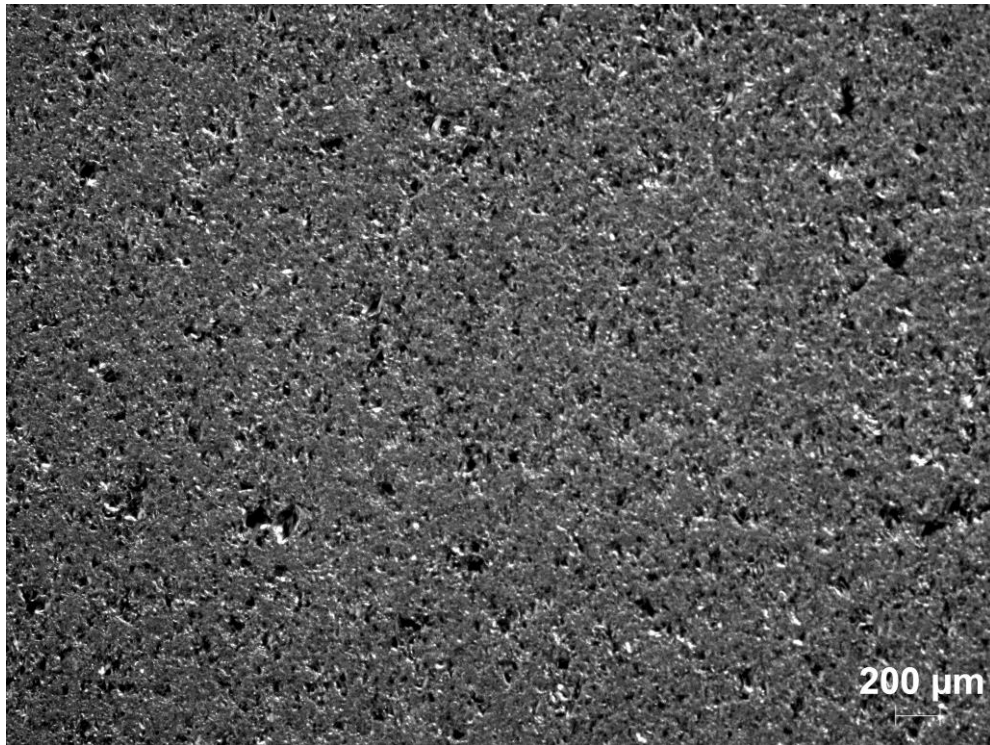
*Taulukko 7.6: Näytesarja 3:sta saatavilla oleva mittausdata.*

Näyte	DF	SEM	TurboReg	EDF	Mosaic
<b>GW</b>	X	X	20x, 50x	X	-
<b>GW, kal</b>	X	X	10x, 20x, 50x	X	-
<b>Kraft</b>	X	X	-	X	-
<b>Kraft, kal</b>	X	X	10x, 20x, 50x	X	-
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine3</b>	X	X	-	X	-
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine3, kal</b>	X	X	-	X	-
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine4</b>	X	X	20x, 50x	X	50x
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine4, kal</b>	X	X	20x, 50x	X	-
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine5</b>	X	X	10x, 50x	X	50x
<b>GW + Kraft + 40 % Täyteaine5, kal</b>	X	X	10x, 50x	X	-

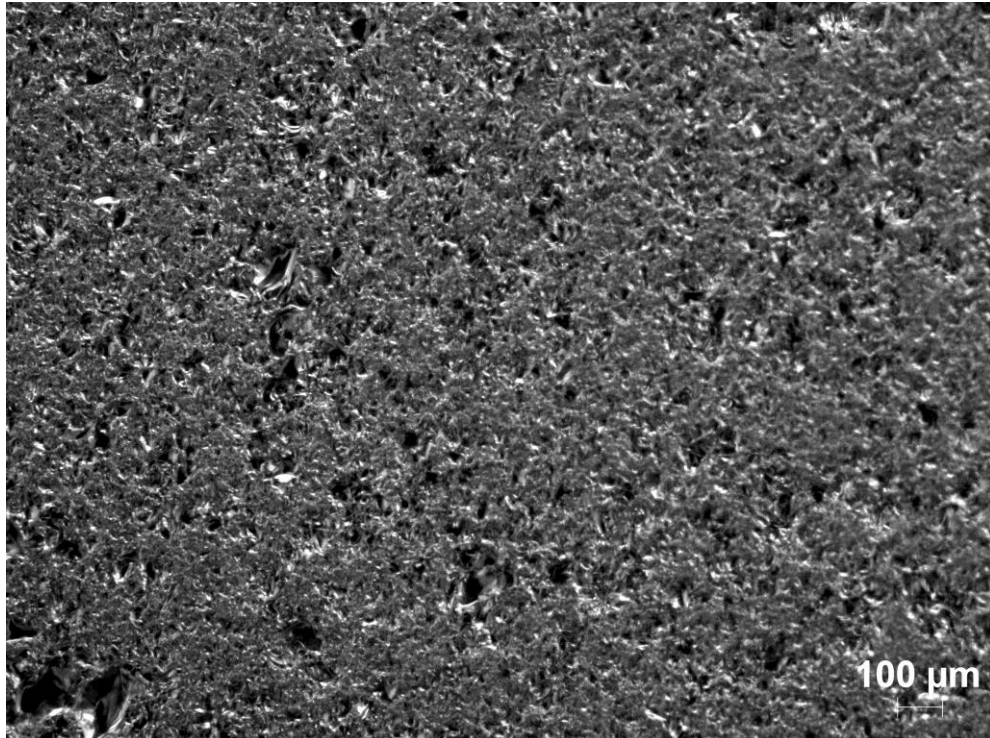
### 7.3 Sirontamikroskoopin valaisun tasaisuus

Thorlabsin hajaheijastimesta DG10-600-P01 otetut referenssikuvat on esitetty kuvissa 7.4, 7.5, 7.6 ja 7.7. Kuvista nähdään, että objektiiveilla 5x/0.13, 10x/0.2 ja 50x/0.7 mikroskooppi valaisee tasaisesti koko kuva-alueen. Sen sijaan objektiivilla 20x/0.4 valaisu on kaareva siten, että valaisu kuva-alueen reunassa on heikompä kuin muualla. Työn aikana huomattiin valaisun heikkenevän myös paperin kolmiulotteisessa rakenteessa syvemmälle mentäessä. Mikroskoopin epätasainen valotusalue tulee ottaa huomioon DF- ja rekisteröintikuvia tarkastellessa. Kuvatason valaisun epätasaisuus saatiin suljettua sirontamikroskooppikuvista pois rajaamalla kuvat tasaisesti valaistuihin alueisiin.

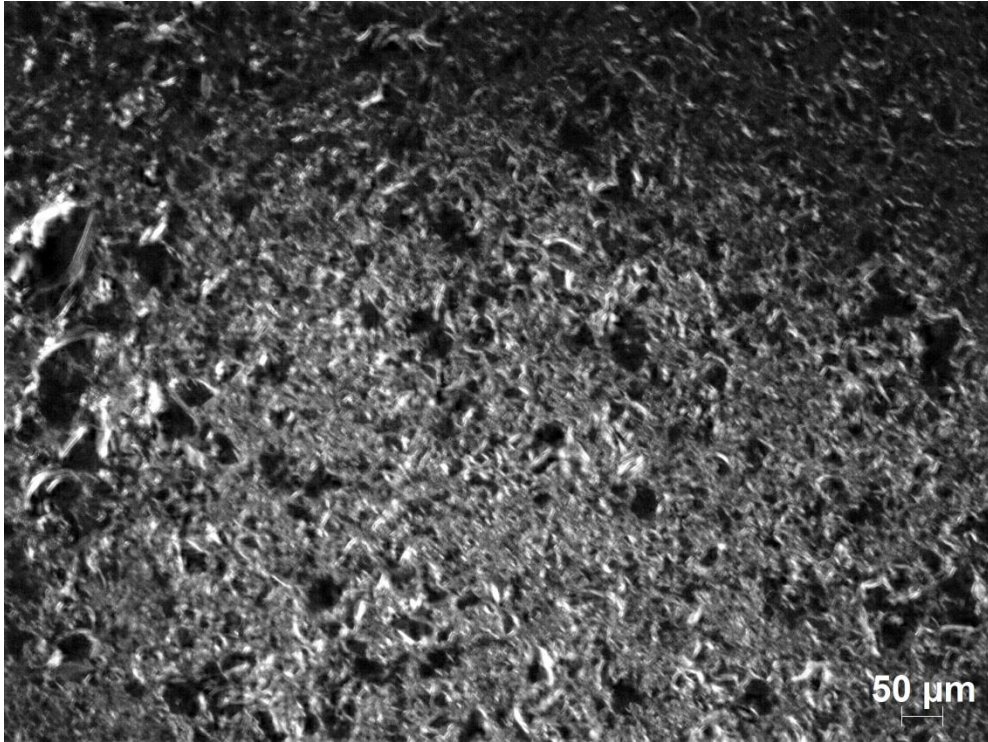




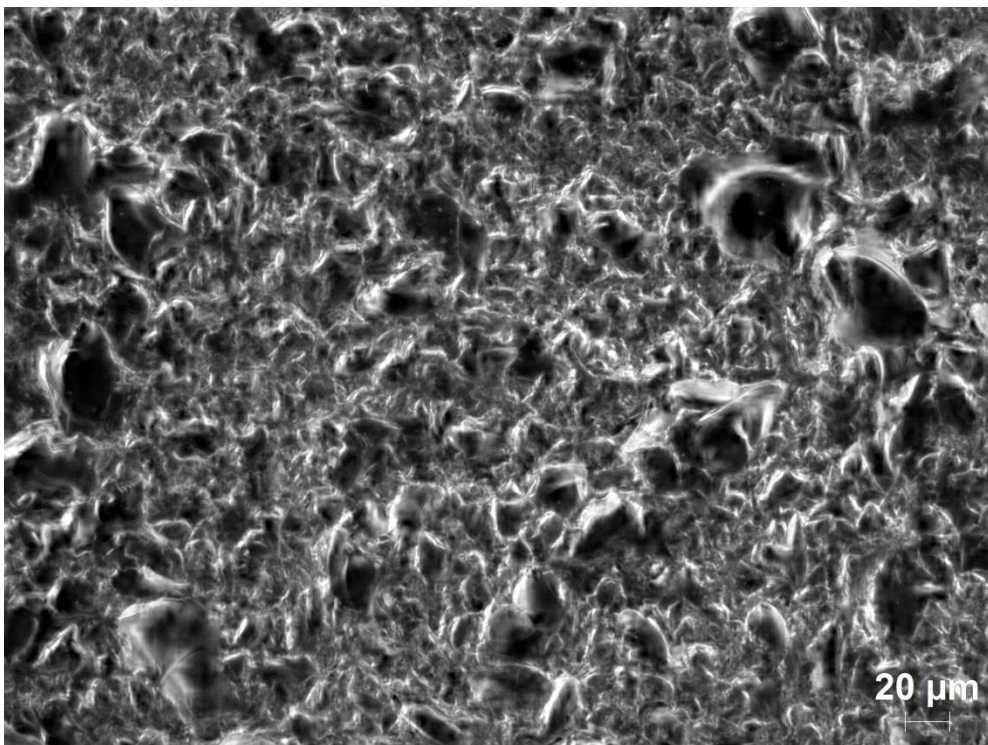
**Kuva 7.4:** *Sirontamikroskooppikuva tasaisesti sirottavasta hajaheijastimesta objektiivilla 5x/0.13. Kuvasta nähdään, että mikroskooppi valaisee koko kuva-alueen tasaisesti kyseisellä objektiivilla.*



**Kuva 7.5:** *Sirontamikroskooppikuva tasaisesti sirottavasta hajaheijastimesta objektiivilla 10x/0.2. Kuvasta nähdään, että mikroskooppi valaisee koko kuva-alueen tasaisesti kyseisellä objektiivilla.*



**Kuva 7.6:** *Sirontamikroskooppikuva tasaisesti sirottavasta hajaheijastimesta objektiivilla 20x/0.4. Kuvasta nähdään, ettei mikroskooppi valaise kuva-aluetta tasaisesti tällä objektiivilla, vaan kuvan yläreuna jää selvästi vähäisemmälle valotukselle.*

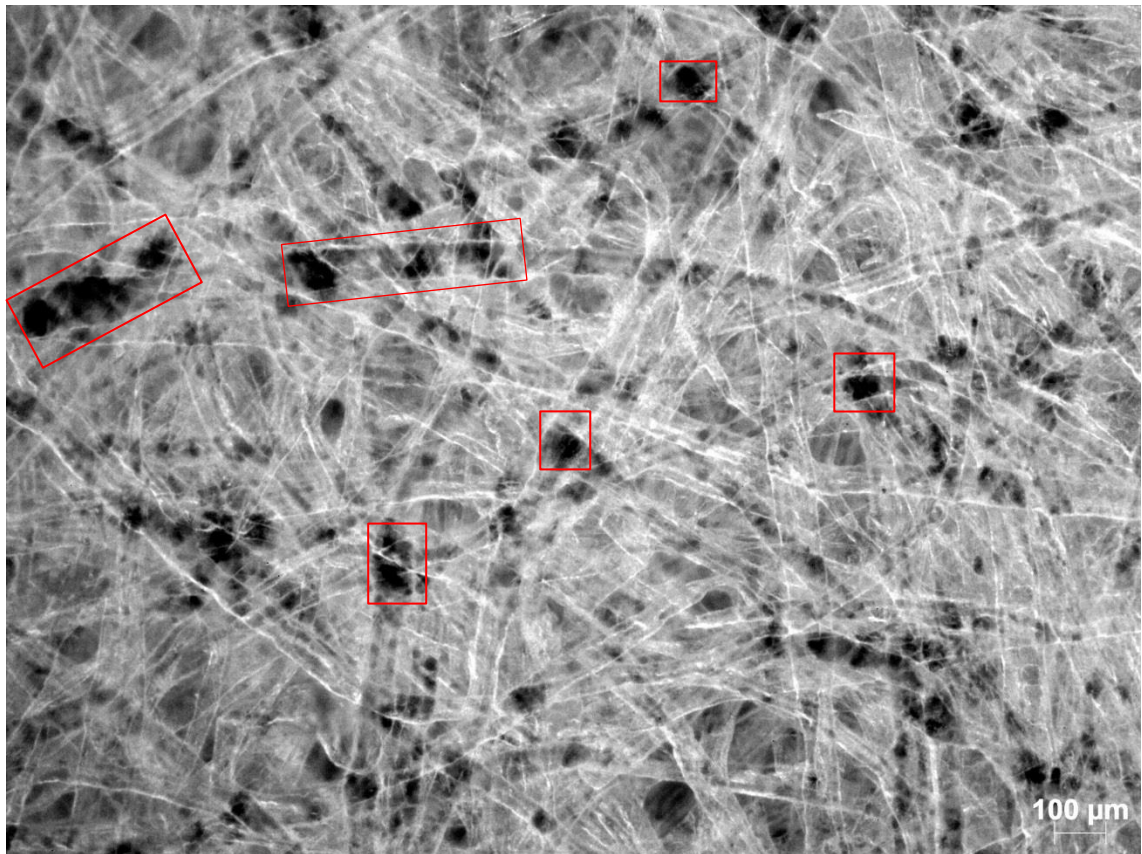


**Kuva 7.7:** *Sirontamikroskooppikuva tasaisesti sirottavasta hajaheijastimesta objektiivilla 50x/0.7. Kuvasta nähdään, että mikroskooppi valaisee koko kuva-alueen tasaisesti kyseisellä objektiivilla.*



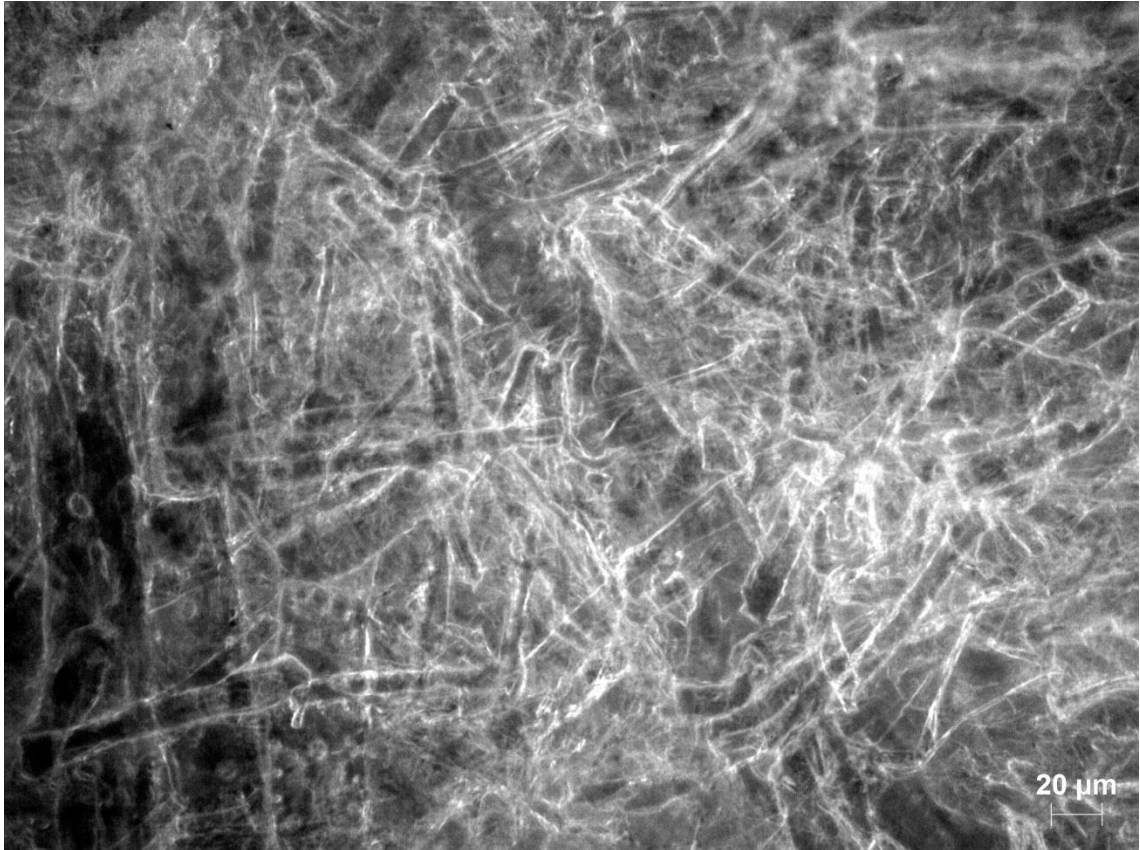
## 8. TULOSTEN TARKASTELU

Kraft-näyte koostuu havupuusellukuiduista, jotka muodostavat GW-näytteeseen verrattuna harvan verkon, eikä juurikaan sisällä hienoainetta. GW-näytteessä hienoaine on täyttänyt kuitujen väliset tyhjät tilat muodostaen enemmän sirontapintoja. GW-näytteen kuidut ovat myös rikkonaisempia kuin sellukuidut. Kalanteroidessa sellukuitujen risteyskohdat painautuvat tiukasti yhteen, jolloin kohtien sironta pienenee huomattavasti. Kohdat näkyvät sirontamikroskooppikuvassa tummina alueina (ks. kuva 8.1).

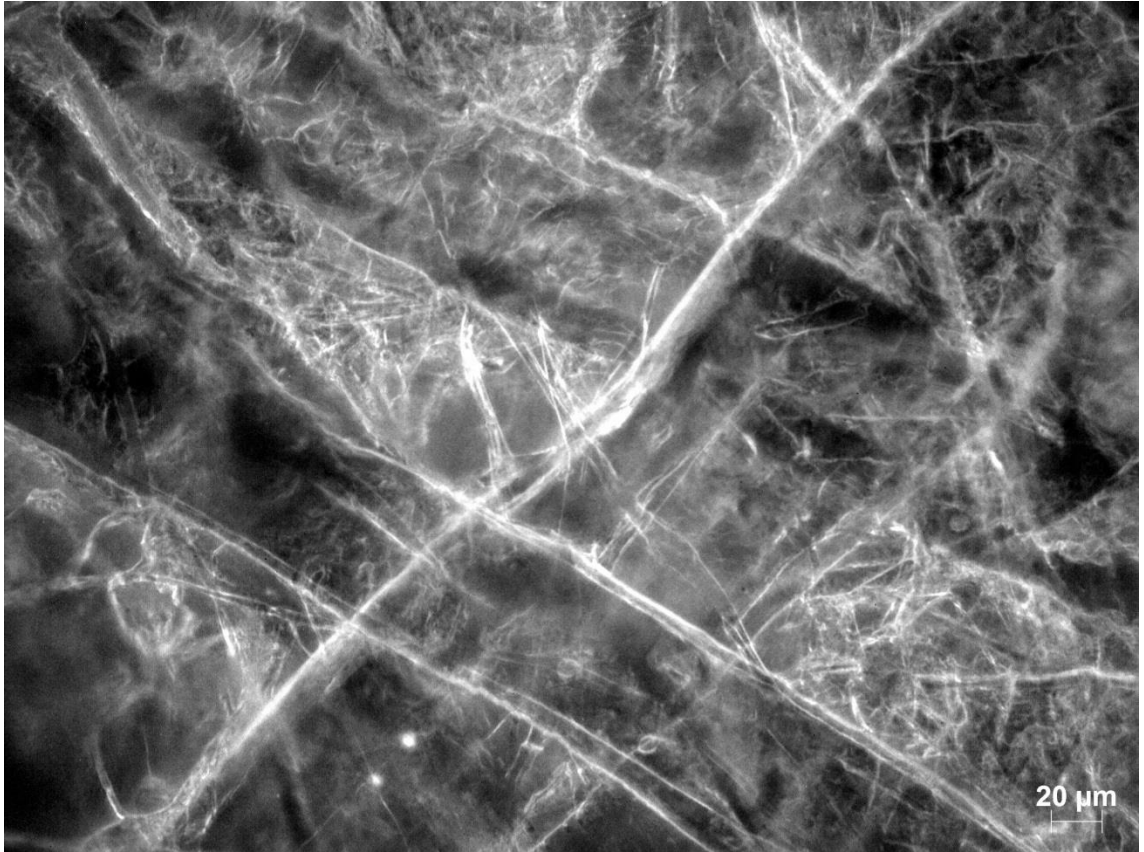


**Kuva 8.1:** Kalanteroidun Kraft-näytteen sirontamikroskooppikuva objektiivilla 10x/0.2. Sellukuituihin muodostuu hyvin heikosti sirottavia alueita (merkitty punaisella) kalanteroinnin seurauksena. Alueet näkyvät sirontamikroskooppikuvassa tummina kohtina.

TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1 -näytteessä osa TMP:stä on korvattu Täyteaine1:llä. Lastumainen Täyteaine1 asettuu kuitujen väliin ja päälle epätasaisesti. Suurin osa täyteaineesta on kuitujen väleissä. Puhtaan TMP + Kraft -näytteen ja Täyteaine1-näytteen mikroskooppisen rakenteen erot tulevat paremmin näkyviin kalanteroinnin jälkeen. Lastut erottuvat kalanteroidussa näytteessä erityisesti sirottavien reunojensa ansiosta (kuva 8.2). Pelkässä pohjapaperissa kuidut erottuvat selkeämmin ja hienoainetta on vähemmän (kuva 8.3).



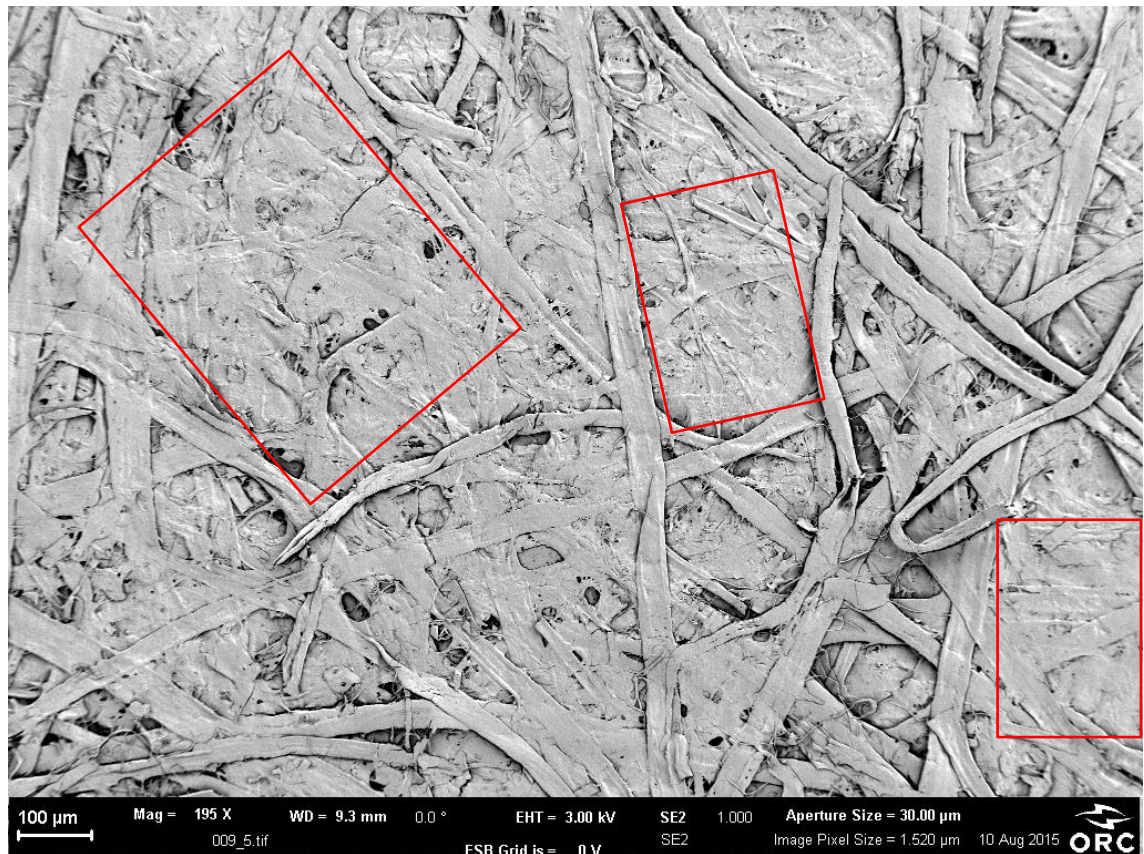
**Kuva 8.2:** Kalanteroidun TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1 -näytteen sirontamikroskooppikuva objektiivilla 50x/0.7. Täyteainelastujen reunat sirottavat valoa ja erottuvat selvästi kalanteroidussa näytteessä.



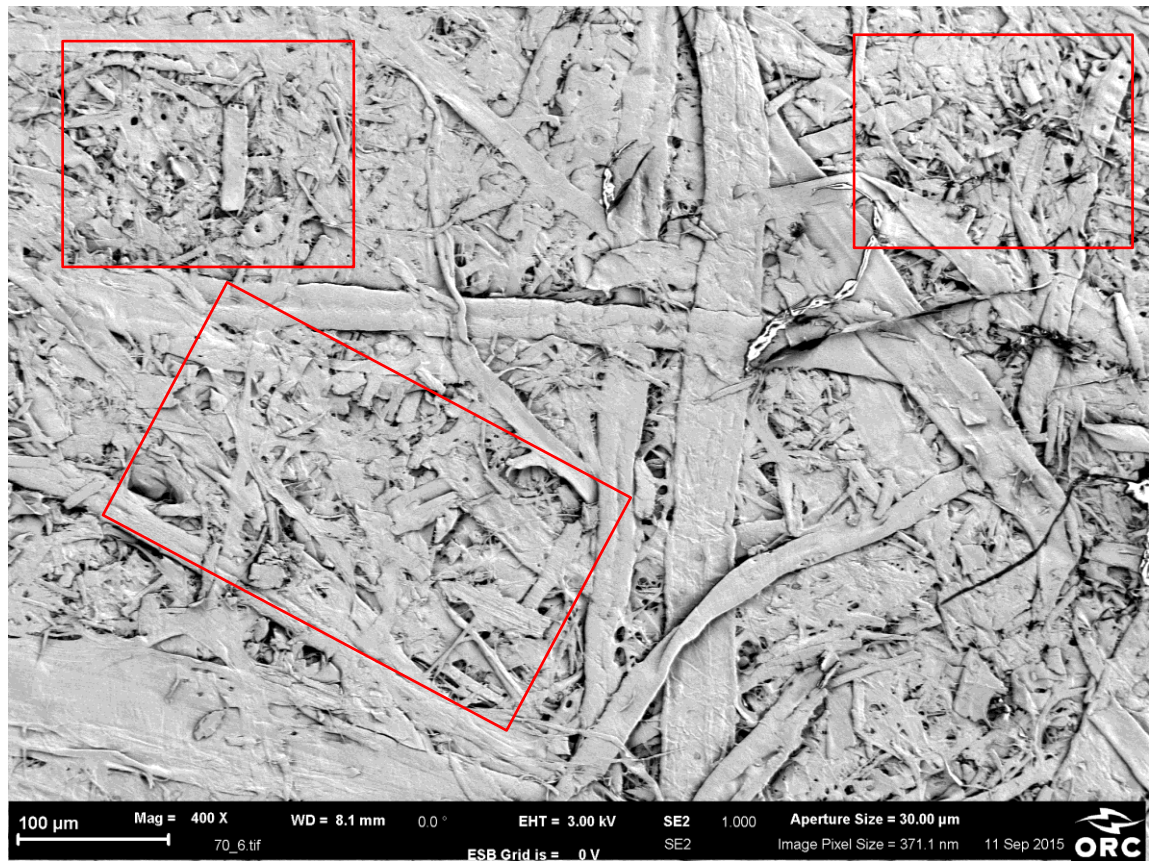
**Kuva 8.3:** *Kalanteroidun TMP + Kraft -näytteen sirontamikroskooppikuva objektiivilla 50x/0.7. Isojen kuitujen suojissa olevat hienoaineet ovat säilyneet kalanteroinnissa ja sirottavat valoa.*

Myös SEM-kuvista nähdään kalanteroidun TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1 -näytteen pigmenttien säilyttäneen rakenteensa hyvin pitäen paperin pinnan epätasaisena. Kuvassa 8.4 on kalanteroidun TMP + Kraft -näytteen SEM-kuva ja kuvissa 8.5 ja 8.6 kalanteroidun TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1 -näytteen SEM-kuvat. Kuvia verratessa nähdään TMP + Kraft -näytteen hienoaineen muodostavan selvästi tasaisemman pinnan kalanteroinnissa kuin Täyteaine1-pitoinen näyte. Kun taitekertoimeltaan kuituja vastaava partikkeli painetaan tasaiseksi kuidun pintaa vasten, ei se enää erotu kuidusta. Kuvasta 8.6 nähdään täyteainelastujen säilyttävän rakenteensa kalanteroinnissa hyvin liimautumatta tasaiseksi pinnaksi. Täyteainelastut eivät siis menetä sirontaominaisuuttansa vaan sirottavat reunat säilyvät kalanteroinnissa.

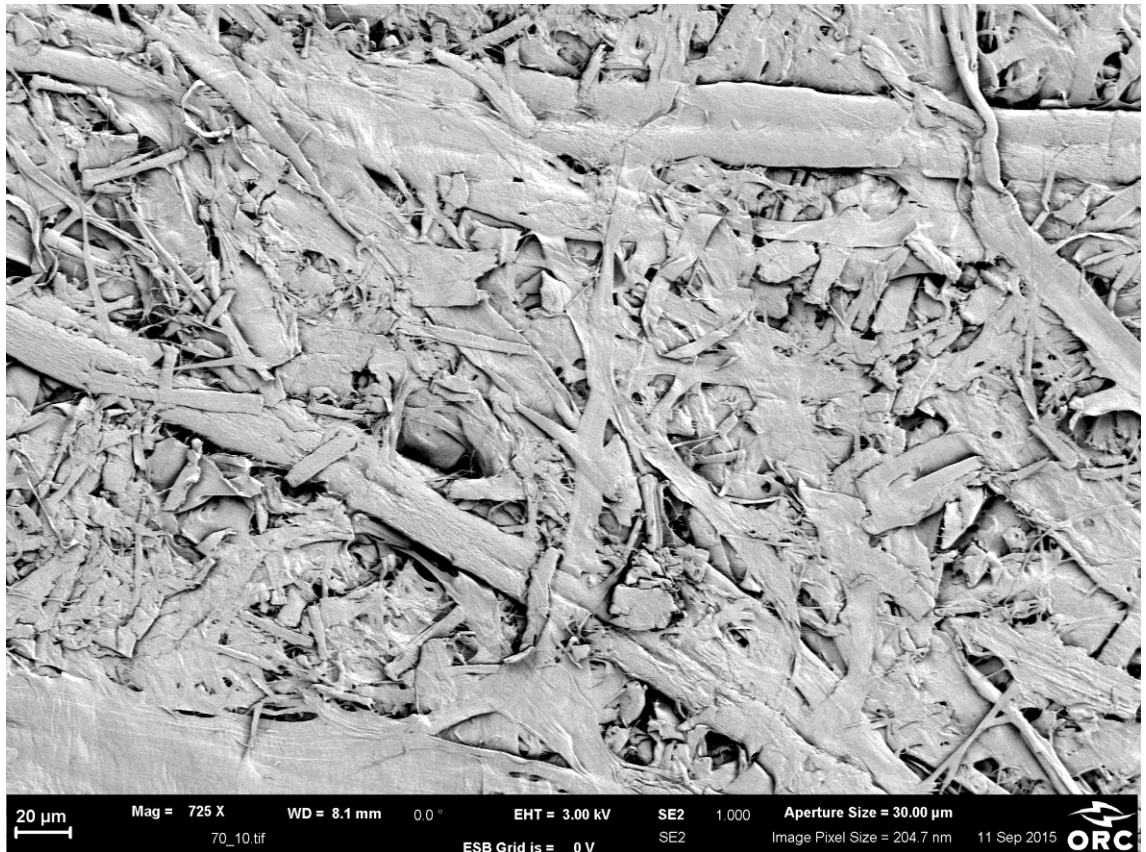




**Kuva 8.4: Kalanteroidun TMP + Kraft -näytteen SEM-kuva.** TMP:n hienoaine litistyy kalanteroinnissa liimautuen pintaan. Pinta muokkautuu kalanteroinnissa sileämmäksi kuin Täyteaine1-pitoisessa näytteessä (kuva 8.5). Tasoittuneita hienoainepintoja on merkitty kuvassa punaisilla alueilla.



**Kuva 8.5: Kalanteroidun TMP + Kraft + 40 % Täyteaine1 -näytteen SEM-kuva.** Näytteen lastumaiset täyteainepartikkelit kestävät kalanteroinnin liimautumatta selkeästi paremmin kuin pelkän TMP:n hienoaine (kuva 8.4). Näytteen pinta pysyy karheampana ja rakenteellisempana (punaisella merkatut kohdat).



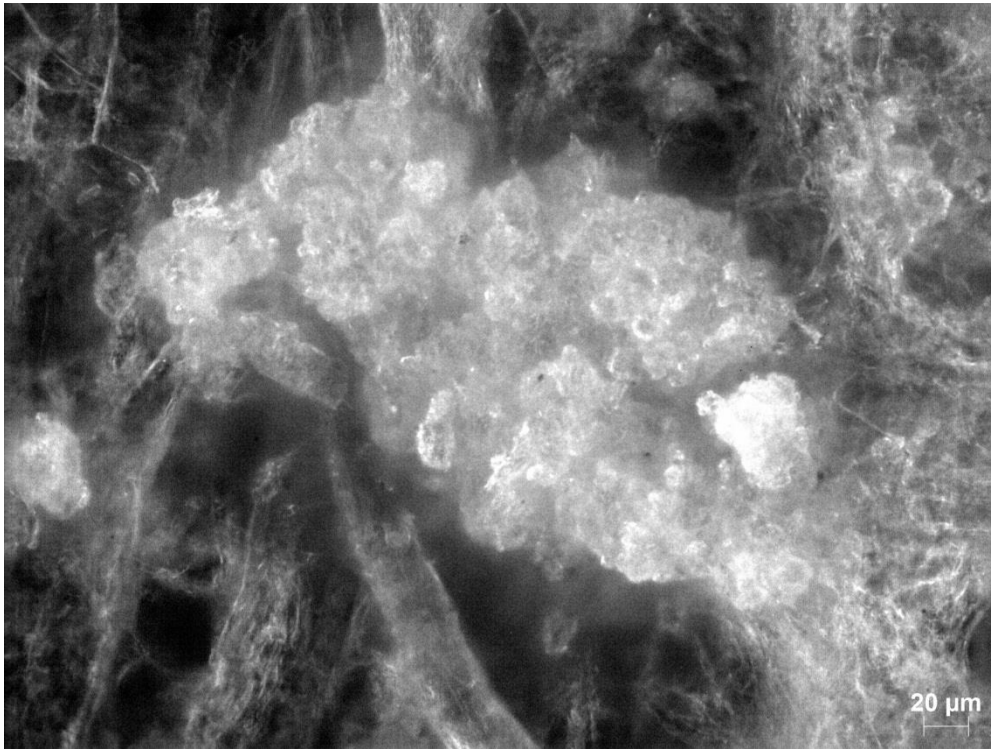
**Kuva 8.6:** *Kalanteroidun TMP + Kraft + Täyteaine1 -näytteen pinnassa olevia täyteainepartikkeleita. Täyteainelastut säilyttävät rakenteensa kalanteroinnissa, eivätkä liimaudu tasaiseksi pinnaksi näytteen pintaan.*

Myös Täyteaine3 ja Täyteaine4 ovat rakenteeltaan lastumaisia. Nämäkin täyteaineet näkyvät selkeästi sirontamikroskooppikuvissa, kun näytteet kalanteroidaan. Kuvasta 7.1 nähdään GW + Kraft + 40 % Täyteaine4 -näytteen sirontakertoimen olevan  $88,1 \text{ m}^2/\text{kg}$  kalanteroitamattomalla näytteellä, kun vastaavalle Täyteaine1-pitoiselle näytteelle se on  $85,0 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Kalanteroiduille näytteille vastaavat arvot ovat  $63,9 \text{ m}^2/\text{kg}$  ja  $68,9 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Kuvassa 7.3 on esitetty täyteaineiden kokojakaumat. Kuvaajasta nähdään, että Täyteaine1 on kooltaan isompaa kuin Täyteaine4, mikä selittää Täyteaine4-pitoisen näytteen paremman valonsironnan kalanteroitamattomissa näytteissä. Kaikista pienikokoisin osa Täyteaine1:stä ja Täyteaine4:stä näyttäisi kuitenkin painautuvan erottamattomaksi osaksi pohjapaperia kalanteroinnissa.

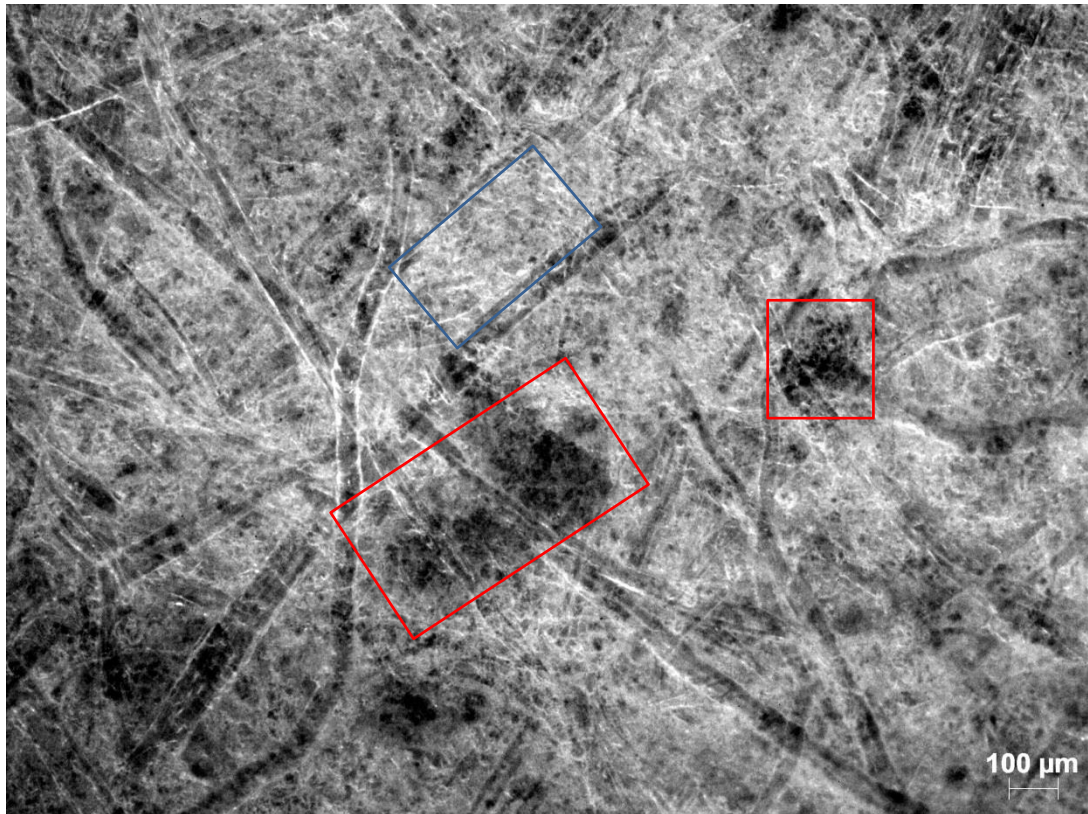
Täyteaine5-pitoisen näytteen valonsironta on varsin huono jopa kalanteroitamattomassa näytteessä. Itse asiassa Täyteaine5 sirottaa valoa jopa huonommin kuin GW:n oma hienoaine, sillä GW + Kraft -näytteen valonsirontakerroin on Täyteaine5-pitoisen näytteen valonsirontakerrointa suurempi (kuva 7.1). Täyteaine5 on näytteissä pigmenttejä Täyteaine1, Täyteaine3 ja Täyteaine4 pyöreämpien partikkeleiden muodostamina aggregaateina (kuva 8.7). Kalanteroinnissa sironta heikkenee entisestään. Kuten kuvasta 8.8



nähdään, kalanteroinnissa GW + Kraft + 40 % Täyteaine5 muodostaa sekä hyvin huonosti sirottavia alueita että vain kohtuullisesti sirottavia alueita.

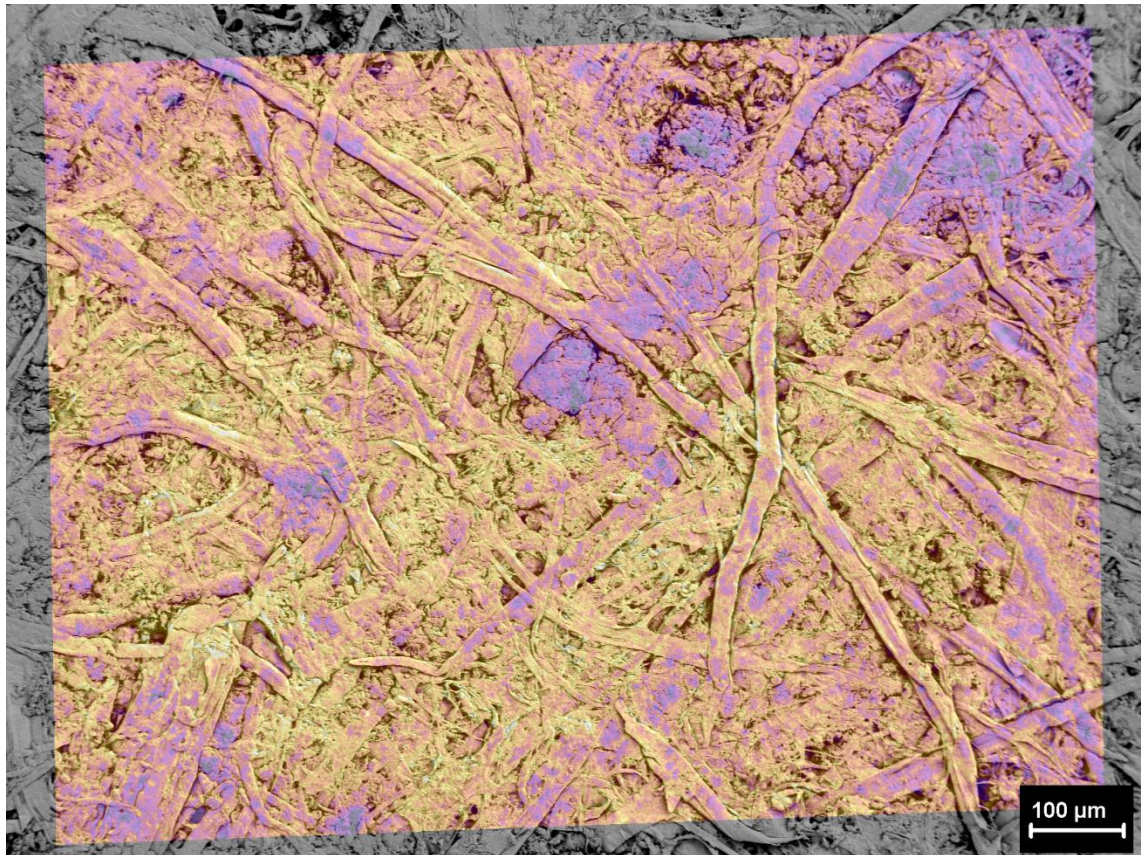


***Kuva 8.7: Täyteaine5 esiintyy arkeissa pyöreähköjen partikkelien muodostamina aggregaatteina. Kuva on otettu objektiivilla 50x/0.7.***



**Kuva 8.8:** *Kalanteroidun GW + Kraft + 40 % Täyteaine5 sirontamikroskooppikuva objektiivilla 10x/0.2. Täyteaine5 muodostaa kalanteroinnissa huonosti sirottavia alueita (punaisella merkattu), sekä kohtuullisesti sirottavia alueita (sinisellä merkattu).*

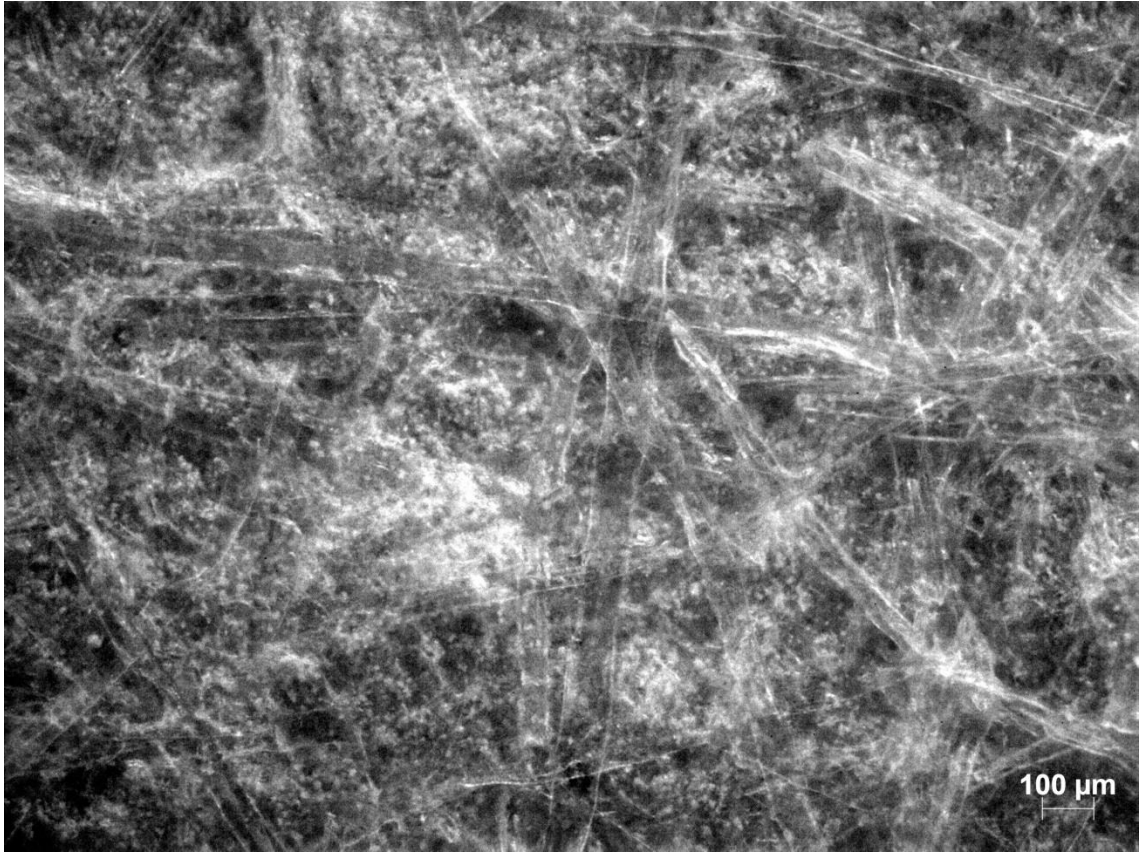
Täyteaine5 huono sirottavuus johtunee pienimpien hiukkasten liimautumisesta/silottumisesta, aggregaatiosta sekä leveästä kokojakaumasta. Näytteen absorptiokerroin on myös korkeampi ( $4,25 \text{ m}^2/\text{kg}$ , taulukko 7.3) kuin muilla työssä käytetyillä näytteillä ( $1,15 - 3,65 \text{ m}^2/\text{kg}$ , taulukot 7.1-7.3). Sirontamikroskooppikuvassa esiintyvät tummat täyteainepitoiset kohdat saattavat johtua myös täyteaineen absorptiokyvystä. Ero Täyteaine1-pitoisen näytteen absorptiokertoimeen  $3,65 \text{ m}^2/\text{kg}$  ei kuitenkaan ole merkittävän suuri, vaikka sirontakerroin ero on huomattava: kalanteroidun Täyteaine5-pitoisen näytteen sirontakerroin on vain  $52,7 \text{ m}^2/\text{kg}$  ja Täyteaine1-pitoisen näytteen  $68,9 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Voidaan siis olettaa, että huono sirontakerroin johtuu Täyteaine5:n muodosta ja rakenteesta, eikä niinkään absorptiokertoimesta. Kuva 8.9 on kalanteroidun GW + Kraft + 40 % Täyteaine5 -näytteen rekisteröity sirontamikroskooppi- ja SEM-kuva. Sirontamikroskooppikuvan tummat alueet muodostuvat litistyneistä kuitujen keskiosista sekä alueista, joissa täyteainepartikkelit ovat silottuneet tasaiseksi pinnaksi.



***Kuva 8.9: Kalanteroidun GW + Kraft + 40 % Täyteaine5 -näytteen rekisteröity DF- ja SEM-kuva.***

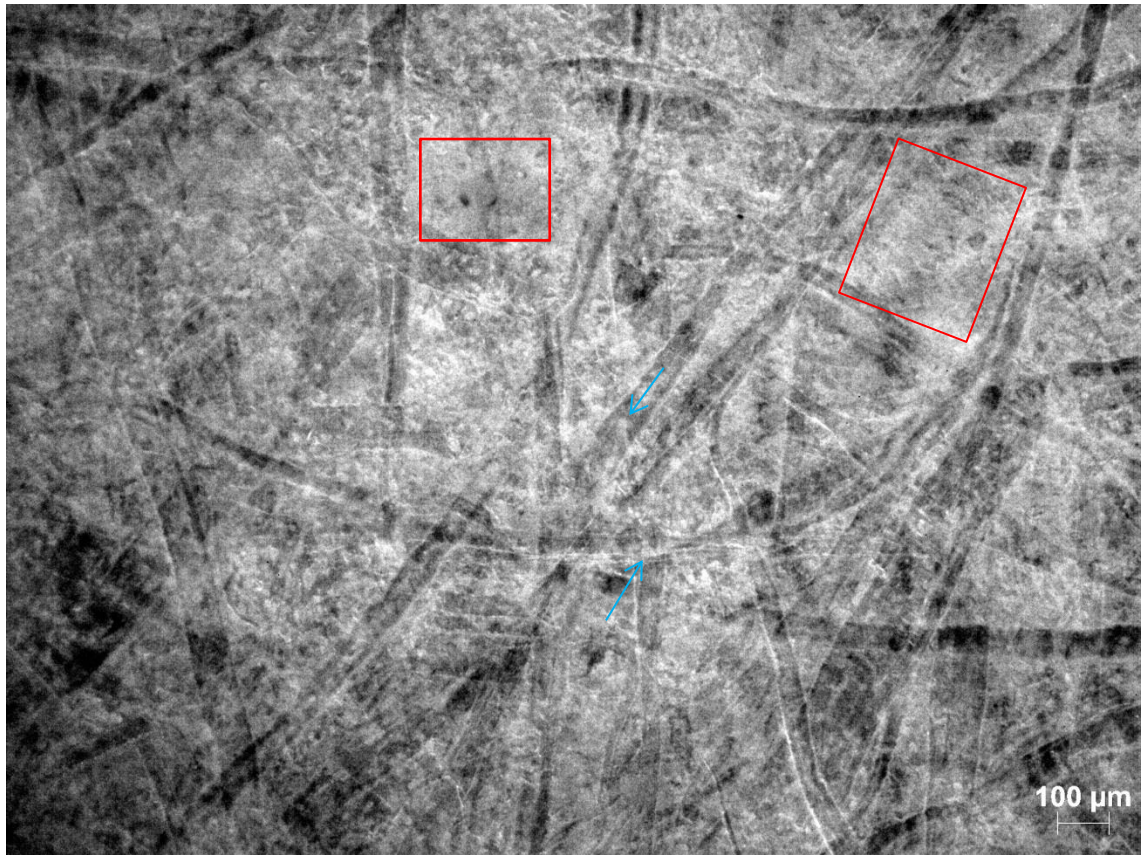
PCC näkyy kalanteroimattoman näytteen sirontamikroskooppikuvassa kirkkaina valkoisina pisteinä. Kuvassa 8.10 on 10x/0.13 -objektiivilla otettu DF-mikroskooppikuva näytteestä TMP + Kraft + 30 % PCC. Suuren resoluution vuoksi saadaan erottumaan vain PCC-molekyylien kokoumat, jotka ylittävät resoluution ( $\sim 2,2 \mu\text{m}$ ). Suurimmat yksittäiset PCC:t ovat noin  $1 \mu\text{m}$ :n pituisia.



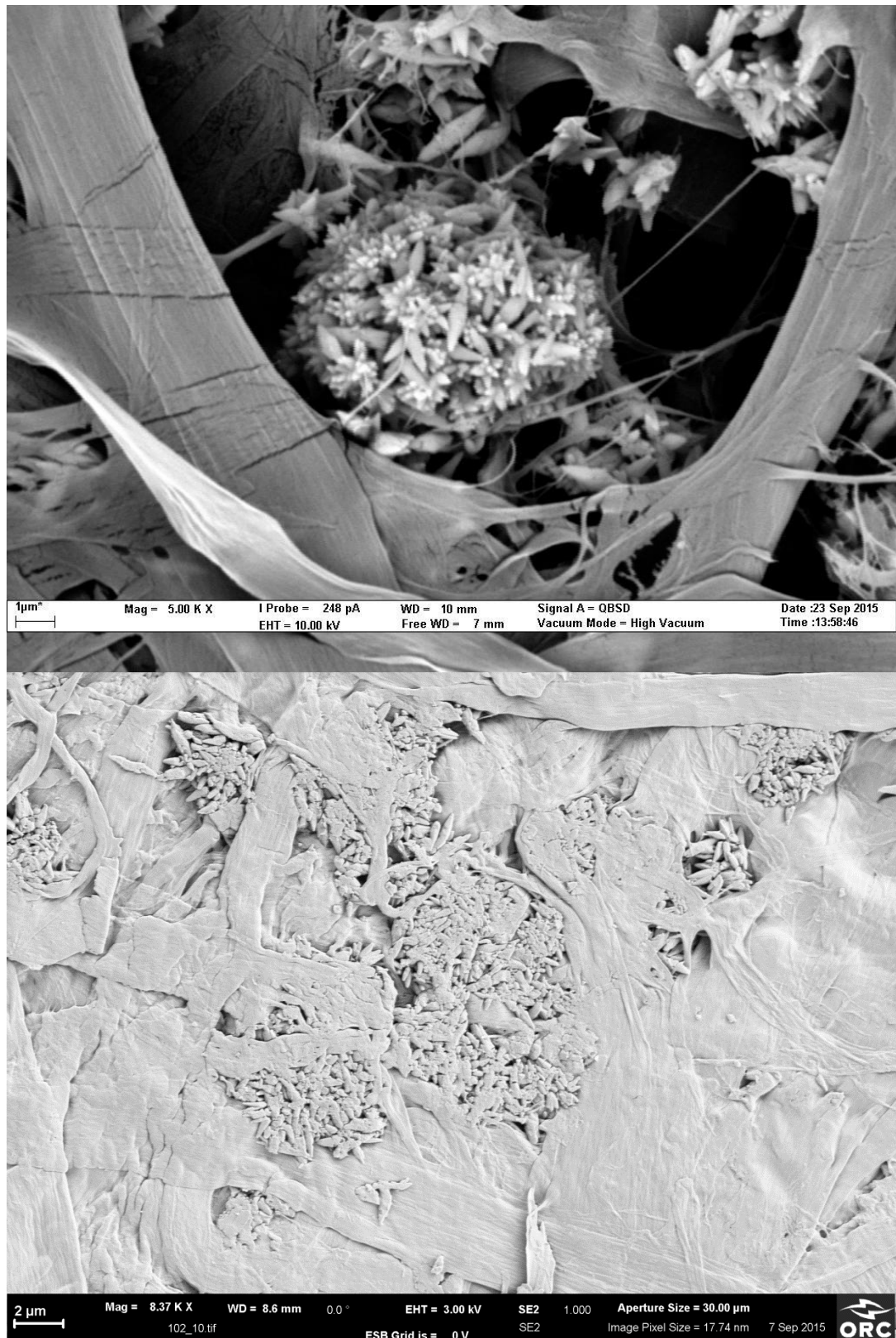


***Kuva 8.10: Näytteen TMP + Kraft + 30 % PCC sirontamikroskooppikuva objektiivilla 10x/0.2.***

Kalanteroinnissa PCC-pisteet menettävät kirkkauttaan, eli sirontaansa, ja näytteeseen muodostuu myös sironnaltaan tasaisempia alueita (kuva 8.11). Kalanteroidun TMP + Kraft + 30 % PCC rekisteröintikuvasta (kuva 8.13) nähdään tasaisemmin sirottavien alueiden muodostuvan sekä kalanteroinnissa kärsineistä PCC-kertymistä että kuidun osista ja litistyneestä hienoaineesta. Taulukon 4.1 mukaan PCC:n taitekerroin (1,66) ei juuri eroa kuitujen taitekertoimesta (~1,55). Sironnan tulee siis myös PCC:n tapauksessa syntyä ilman ja arkin komponenttien välisistä rajapinnoista. PCC koostuu neulasmaisista partikkeleista, jotka ovat kokoontuneet yhteen isommiksi kukkamaisiksi partikkeleiksi. Kuvasta 8.12 nähdään, että myös PCC-partikkelit säilyttävät muotonsa hyvin kalanteroinnissa. Etenkään kuitujen välissä olevien partikkelien muoto ja rakenne eivät kärsi kalanteroinnista.

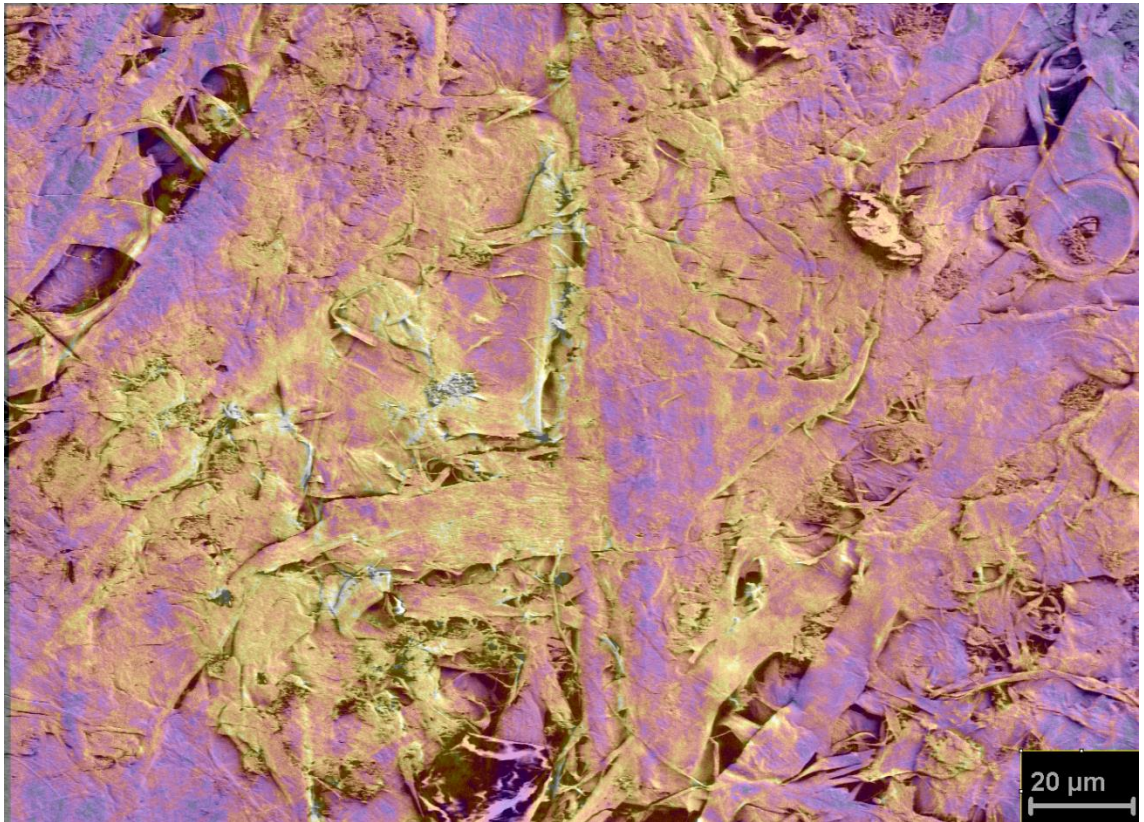


**Kuva 8.11:** *Kalanteroidun TMP + Kraft + 30 % PCC -näytteen sirontamikroskooppikuva objektiivilla 10x/0.2. Kalanteroinnissa aikaisemmin kirkkaana muusta materiaalista erottuvat PCC:t menettävät sirontaansa ja erottuvat muusta materiaalista heikommin kuin ennen kalanterointia. Esimerkkejä PCC-kokoumista on merkitty sinisin nuolin. Lisäksi näytteeseen muodostuu sironnaltaan tasaisempia alueita, joista esimerkkejä on merkitty kuvaan punaisin aluein.*



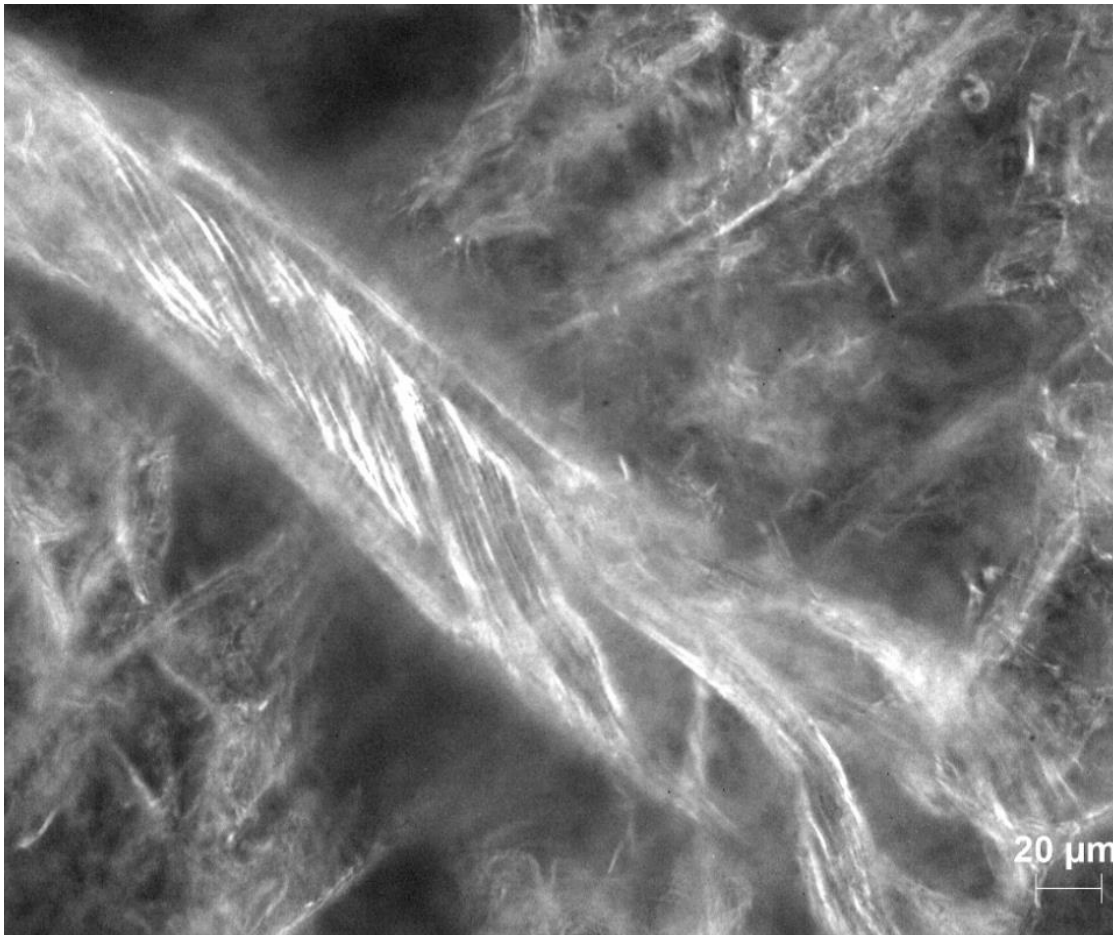
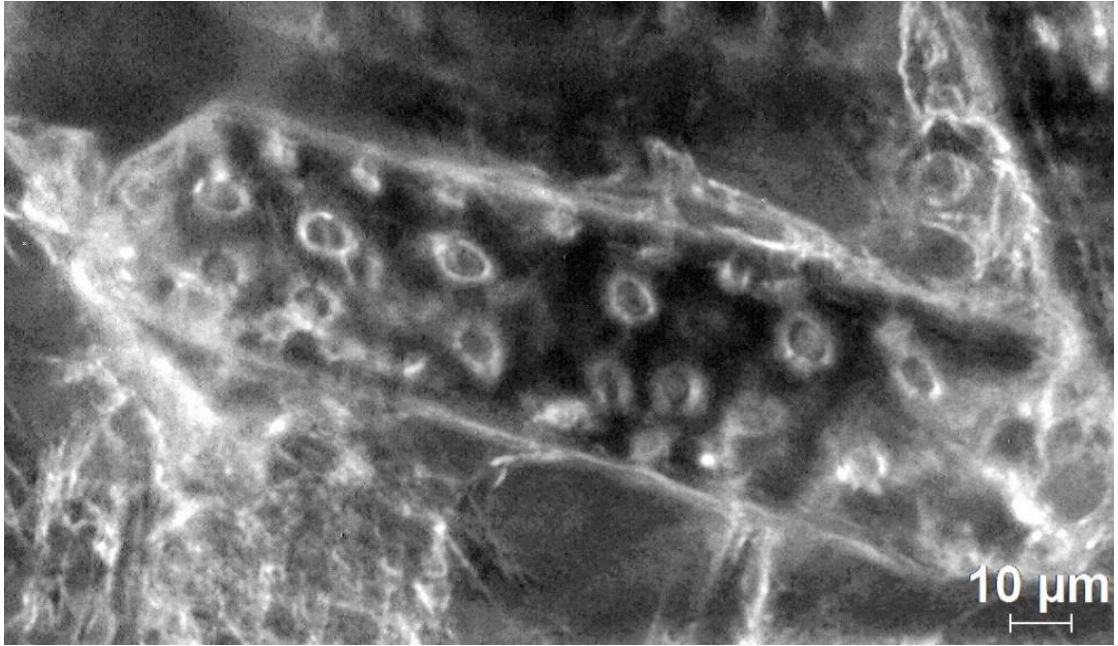
**Kuva 8.12: SEM-kuvat kalanteroidusta TMP + Kraft + 30 % PCC -näytteestä. Ylempässä kuvassa on kuitujen välissä suojassa oleva PCC-kidemuodostelma ja alemmassa arkin pinnalla olevia kidemuodostelmia. Ylempi kuva BS-kuva näytteestä, ja alempi SE-kuva.**





***Kuva 8.13: Kalanteroidun TMP + Kraft + 30 % PCC -näytteen rekisteröity DF- ja SEM-kuva.***

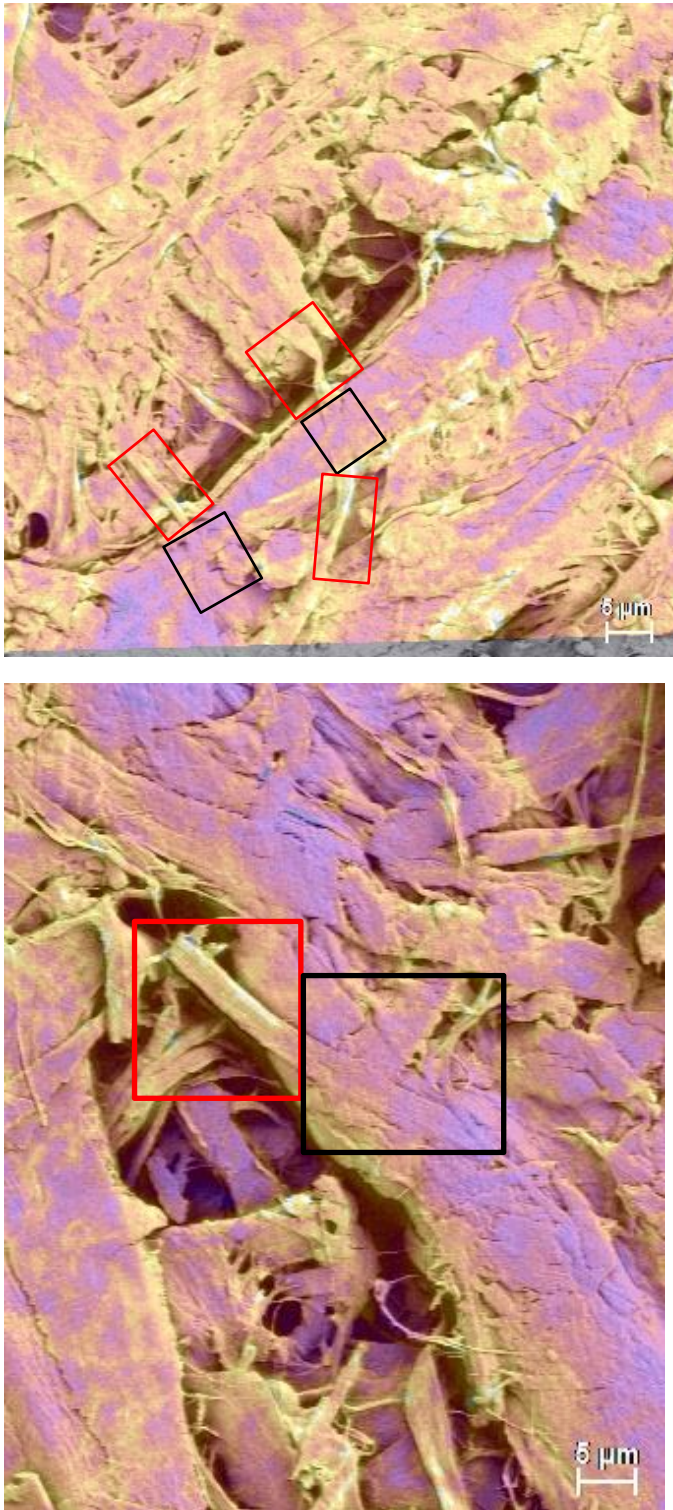
Sekä kaikkien täyteaineiden että kuitujen tapauksessa sirontamikroskooppikuvista nähdään, että komponenttien reunat sirottavat valoa parhaiten. Kuvassa 8.14 on sirontamikroskooppikuvat reikiintyneestä kuidusta sekä avautuvista kierteistä. Kuvista nähdään, että kuidun ulkoreunojen lisäksi myös kuidussa olevien reikien, repeämien sekä muiden tasaista rakennetta rikkovien alueiden reunat sirottavat valoa.



**Kuva 8.14:** *Kuidun rikkonaiset rakenteet sirottavat valoa. Ylempi kuva kalanteroidusta ja alempi kalanteroimattomasta TMP + Kraft -näytteestä.*



Kuvasta 8.15 nähdään, että täyte- ja hienoaineiden ne osat, jotka ovat pinnasta irtonaisia, sirottavat valoa huomattavasti paremmin kuin pintaan liimautuneet osat. Saman taitekertoimen omaavat aineet ovat sironnan kannalta optisesti samanlaisia, joten liimautuessaan pintaan kiinni, ei valo ”näe” kahden rakenneosan välillä eroa. Liimautumissa siis valoa sirottavat rajapinnat katoavat.



**Kuva 8.15:** Pintaan liimautuneet osat eivät sirota valoa yhtä hyvin kuin pinnasta irtonaiset osat. Ylempi rekisteröintikuva on kalateroidusta GW + Kraft + Täyteaine5 -näytteestä ja alempi kalanteroidusta GW + Kraft + Täyteaine4 -näytteestä. Rakennesien liimautuneet osat on merkattu kuvaan mustalla, ja irtonaiset osat punaisella.

## 9. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin eri täyteaineita sisältävien paperiarkkien valonsirontaa mikroskooppien avulla. Työssä tutkittiin aikaisemmin valmistettuja, eri rakenneosista koostuvia paperiarkinäytteitä, joiden makroskooppiset sirontakertoimet tunnettiin suoritettujen standardimittausten perusteella. Jo ennen tutkimusta siis tiedettiin, mitkä näytteet sirottavat valoa hyvin ja mitkä huonosti. Työn tarkoituksena olikin selvittää, mitkä mikroskooppiset rakenteet paperissa sirottavat valoa hyvin ja mitkä huonosti. Tavoitteena oli, että työn tulosten pohjalta voitaisiin kehittää sopiva valmistusmenetelmä valonsirontaominaisuuksiltaan hyvään, mutta kevyeen paperiin.

Sironta syntyy sitoutumattomista kuiduista, hienoaainepartikkeleista ja täyteainepartikkeleista. Kalanteroinnissa rakenneosat painautuvat toisiinsa kiinni. Ne täyteaineet, jotka eivät ole kiinni taustassa, sirottavat valoa vielä kalanteroinnin jälkeenkin. Isot kuidut ja muut korkeammat kohdat suojaavat täyte- ja hienoaaineita kalanteroinnilta, mutta myös täyteaineen muoto ja koko vaikuttaa liimautumiseen. Lastumaiset täyteaineet kestävät kalanteroinnin paremmin kuin pyöreät. Vaikka Mie-teorian mukaan sironta pyöreistä partikkeleista on voimakkainta partikkelin ollessa aallonpituuden kokoluokkaa, näyttäisi pienimmät täyteainepartikkelit liimautuvan kalanteroinnissa suurempia paremmin pohjapaperiin, jolloin sironta huononee. Erityisesti fibrillimäiset ohuet täyteaineet liimautuvat tasaiseksi.

Valo siroaa tehokkaimmin kuitujen, täyteaineiden ja hienoaaineiden reunoista. Etenkin kalanteroinnin jälkeen sironta syntyy lähes kokonaan partikkelien reunoista. Kuitujen, täyteaineiden ja hienoaaineiden ääriviivojen lisäksi sirontaa tapahtuu myös muista tasaisista rakennetta rikkovien rakenteiden reunoista, kuten kuidussa olevien reikien, mutkien ja kierteiden reunoista.

Koska kaikkein pienimmät partikkelit näyttäisivät liimautuvan kalanteroinnissa tasaiseksi huonommin sirottavaksi pinnaksi, ja koska kapean kokojakauman tiedetään antavan hyvän sirontakerroin paperille, voitaisiin sirontaa parantaa tiukemmalla kokosuodatuksella. Suodattamalla kaikkein pienin aines pois vähennettäisiin liimautumista. Toisaalta isommat lastumaiset voisivat suojata pienempiä ja pyöreämpiä partikkeleita kalanteroinnissa, joten myös paperilla, jossa täyteaineen kokojakauma muodostuu kahdesta selvästi erillisestä piikistä, voisi olla hyvä valonsirontakerroin. Erilaisten kapean kokojakauman täyteaineita sekoittamalla valonsirontakerrointa voitaisiin siis parantaa.

Valon sironta arkissa muodostuu rakenneosien reunoista, joten reunojen määrää kasvattamalla valon sironta paranee. Toisaalta tulee myös muistaa partikkelikoon ja -muodon

vaikutus: esimerkiksi pitkät fibrillimäiset täyteaineet sirottavat valoa heikosti, mutta lastumaiset sirottavat valoa hyvin.

Tulevaisuudessa tutkimusta voitaisiin jatkaa tietokonesimulaatioiden avulla. Simulaatioiden tekeminen ei kuitenkaan ole yksinkertaista valon sirontaan vaikuttavien useiden tekijöiden sekä paperin monimutkaisen ja vaihtelevan rakenteen vuoksi, eikä yhtä yleispätevää mallia voida rakentaa.

Näytesarjoja voitaisiin laajentaa tiukemmalla kokosuodatuksella, selvästi erikokoisia täyteaineita sisältävillä näytteillä sekä eri täyteaineita sekoittamalla. Näytteistä voitaisiin ottaa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla takaisinsirontakuvia, jotta mineraalipohjaiset täyteaineet erottuisivat paremmin. Sirontamikroskoopilla voitaisiin kuvata laajempia alueita mosaiikkikuvien avulla. Kalanteroinnin vaikutusta voitaisiin tutkia tehokkaammin ottamalla mikroskooppikuvat ensin kalanteroimattomasta näytteestä, ja tämän jälkeen kalanteroida näyte ja ottaa näytteestä mikroskooppikuvat samasta kohdasta uudelleen kalanteroinnin jälkeen. Näin saataisiin paremmin selville, miten kalanterointi vaikuttaa tietyn kokoisiin ja tietyllä tavalla suuntautuneisiin ja sijoittuneisiin täyteainepartikkeleihin ja kuituihin.

## LÄHTEET

- [1] CEPI, "Key Statistics 2014," CEPI, 2015.
- [2] K. Niskanen, "Paper Physics," Jyväskylä, Fapet Oy, 1998.
- [3] N. Pauler, Paper Optics, Stockholm: AB Lorentzen & Wetter, 2012.
- [4] J. Sirviö & I. Nurminen, "Systematic changes in paper properties caused by fines," *Pulp & Paper Canada*, vol. 105, no. 8, 2004.
- [5] K. Green, L. Lamberg and K. Lumme, "Stochastic modeling of paper structure and Monte Carlo simulation of light scattering," *Applied Optics*, vol. 39, no. 25, pp. 4669-4683, 2000.
- [6] T. Linder, T. Löfqvist, E. L. G. Wernersson ja P. Gren, "Light scattering in fibrous media with different degrees of in-plane fiber alignment," *Optical Express*, osa/vuosik. 21, nro 6, pp. 7835-7840, 2013.
- [7] K. Saarinen and K. Muinonen, "Light scattering by wood fibers," *Applied Optics*, vol. 40, no. 28, pp. 5064-5076, 2001.
- [8] T. Linder and T. Löfqvist, "Anisotropic light propagation in paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 27, no. 2, pp. 500-506, 2012.
- [9] E. Samuelson, P.-J. Houen, O. Gregersen, T. Helle and C. Raven, "Three-dimensional imaging of paper by use of synchrotron x-ray microtomography," *Researchgate*, 2001.
- [10] H. Zhao, J. Kwak, Z. Zhang, H. Brown, B. Arey ja J. Holladay, "Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis," *Carbohydrate Polymers*, osa/vuosik. 68, nro 2, pp. 235-241, 2007.
- [11] J. He, W. Batchelor ja R. Johnston, "A microscopic study of fibre-fibre contacts in paper," *Appita Journal*, osa/vuosik. 57, nro 4, pp. 292-298, 2004.
- [12] F. Pedrotti, L. Pedrotti and L. Pedrotti, Introduction to optics, Pearson Education, 2007.

- [13] Gamry Instruments, "Spectroelectrochemistry," Gamry Instruments, 2015. [Online]. Available: <http://www.gamry.com/application-notes/spectroelectrochemistry-part-1-getting-started/>. [Accessed 7 5 2015].
- [14] E. Hecht, Optics, San Francisco: Addison Wesley Longman, Inc., 2002.
- [15] C. Bohren and D. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [16] W. Hergert and T. Wriedt, Eds., The Mie Theory, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [17] A. Ishimaru, Wave Propagation and Scattering in Random Media, Wiley-IEEE Press, 1997.
- [18] S. Friedlander, Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, New York: Oxford University Press, 2000.
- [19] Q. Fu ja W. Sun, "Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium," *Applied Optics*, osa/vuosik. 40, nro 9, pp. 1354-1361, 2001.
- [20] V. Farafonov and I. V.B., "Single light scattering: computational methods," in *Light Scattering Reviews*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 125-177.
- [21] Y. Okada, "Numerical simulations of light scatterign and absorption characteristics of aggregates," in *Light Scattering Reviews 5*, Germany, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 3-35.
- [22] U. Hirn ja R. Schennach, "Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper," *Nature Scientific Reports*, osa/vuosik. 5, nro 10503, 2015.
- [23] W. Sampson, "The structural characterisation of fiber networks in papermaking processes - A review," in *The Science of Papermaking, Trans. 11th Fund. Res. Symp.*, Manchester, 2001.
- [24] E. Marklund and J. Varna, "Modeling the Effect of Helical Fiber Structure on Wood Fiber Composite Elastic Properties," *Applied Composite Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 245-262, 2009.
- [25] Fibersource, "Cellulose," American Fiber Manufavturers Association / Fiber Economics Bureau, [Online]. Available: <http://www.fibersource.com/f->

tutor/cellulose.htm. [Accessed 26. 11. 2015].

- [26] H. Holik, Handbook of Paper and Board, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [27] P. Bajpai, "Biotechnology for Pulp and Paper Processing," Springer Science+Business Media, 2012.
- [28] N. Maximova, M. Österberg, K. Koljonen and P. Stenius, "Lignin adsorption on cellulose fiber surfaces: Effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength," *Cellulose*, vol. 8, no. 2, pp. 113-125, 2001.
- [29] N. Pauler, "Paper Optics," in *Paper Physics*, K. Niskanen, Ed., Paperi ja puu Oy, pp. 130-180, 2008.
- [30] M. A. Hubbe, J. J. Pawlak and A. A. Koukoulas, "Paper's appearance: a review," *BioResources*, vol. 3, no. 2, pp. 627-665, 2008.
- [31] P. Edström, "Examination of the revised Kubelka-Munk theory: considerations of modeling strategies," *Journal of Optical Society of America*, vol. 24, no. 2, pp. 548-556, 2007.
- [32] J. Saarela, S. Heikkinen, T. Fabritius and R. Myllylä, "Optical object detection in paper improved by refractive index matching and mechanical treatment," *Proc. of SPIE*, vol. 7022, pp. A1-A8, 2008.
- [33] L. K. Lehtonen, "Elucidating the nature of bonding in mechanical pulps," Institute of Paper Science and technology, Atlanta, 2004.
- [34] L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 21, no. 10, pp. 1933-1941, 2004.
- [35] L. Yang and S. J. Miklavcic, "Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media," *Journal of Optical Society of America*, vol. 22, no. 9, pp. 1866-1873, 2005.
- [36] A. A. Christy, K. O. M. ja R. Velapoldi, "Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation," *Vibrational Spectroscopy*, osa/vuosik. 9, nro 1, pp. 19-27, 1995.
- [37] A. Murphy, "Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of

coatings with optically-rough surfaces," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 16, 2006.

- [38] M. Abramowitz, R. T. Sutter, J. C. Long and M. W. Davidson, "Specimen Illumination by Darkfield Condensers," Olympus America Inc., 2012. [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/java/darkfield/cardioid/index.html>. [Accessed 22 05 2015].
- [39] M. Abramowitz and M. W. Davidson, "Reflected Darkfield Illumination," Olympus America Inc., 2012. [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/darkfieldreflect.html>. [Accessed 27. 5. 2015].
- [40] R. Rottenfusser, E. E. Wilson and M. W. Davidson, "Reflected light microscopy," Carl Zeiss, [Online]. Available: <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflected.html>. [Accessed 27. 5. 2015].
- [41] M. Abramowitz and M. W. Davidson, "Numerical Aperture and Resolution," Olympus America Inc., 2012. [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/numaperture.html>. [Accessed 18. 6. 2015].
- [42] J. Silfies, S. Schwartz and M. Davidson, "The Diffraction Barrier in Optical Microscopy," Nikon Inc., [Online]. Available: <https://www.microscopyu.com/articles/superresolution/diffractionbarrier.html>. [Accessed 28. 10. 2015].
- [43] W. Wallace, S. L.H. and J. Swedlow, "Resolution Criteria and Performance Issues," Olympus America Inc., 2012. [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/digitalimaging/deconvolution/deconresolution.html>. [Accessed 28. 10. 2015].
- [44] F. Krumeich, "Principle of an Electromagnetic Lens," ETH Zürich, 6 Helmikuu 2015. [Online]. Available: <http://www.microscopy.ethz.ch/lens.htm>. [Accessed 30. 6. 2015].
- [45] D. Joy, "Scanning Electron Microscopy," tekijä: *Materials Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag, 2006, pp. 222-249.
- [46] Carl Zeiss NTS Ltd, "Operator's User Guide, SIGMA (TM) FESEM," Carl Zeiss NTS Limited, 2011.



- [47] Carl Zeiss Microscopy, "EsB Detector [pdf]," Carl Zeiss Microscopy GmbH, [Online]. Available: <https://www.zeiss.com/content/dam/Microscopy/Products/electron-microscopes/upgradesEM/pdf/upgradeinfo-esb-detector.pdf>. [Accessed 19. 11. 2015].
- [48] Carl Zeiss Microscopy, "AsB Detector [pdf]," Carl Zeiss Microscopy GmbH, [Online]. Available: <https://www.zeiss.com/content/dam/Microscopy/Products/electron-microscopes/upgradesEM/pdf/upgradeinfo-asb-detector.pdf>. [Accessed 19. 11. 2015].
- [49] Biomedical Imaging Group, "Extended Depth of Field, Model-based method," EPLF, 2011. [Online]. Available: <http://bigwww.epfl.ch/demo/edf/index.html>. [Accessed 23. 7. 2015].
- [50] B. Forster, D. Van De Ville, J. Berent, D. Sage and M. Unser, "Complex Wavelets for Extended Depth-of-Field: A New Method for the Fusion of Multichannel Microscopy Images," *Microscopy Research and Technique*, vol. 65, no. 1-2, pp. 33-42, 2004.
- [51] J.-M. Lina, "Image Processing with Complex Daubechies Wavelets," *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, vol. 7, no. 3, pp. 211-223, 1997.
- [52] J.-M. Lina and M. Mayrand, "Complex Daubechies Wavelets," *Applied and Computational Harmonic Analysis*, vol. 2, no. 3, pp. 219-229, 1995.
- [53] Biomedical Imaging Group, "TurboReg," École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2011. [Online]. Available: <http://bigwww.epfl.ch/thevenaz/turboreg/>. [Accessed 29. 10. 2015].
- [54] P. Thevenaz, U. Ruttimann and M. Unser, "A pyramid approach to subpixel registration based on intensity," *IEEE Transactions on Image Processing*, vol. 7, no. 1, pp. 27-41, 1998.
- [55] Biomedical Imaging Group, "TurboReg," EPFL, [Online]. Available: <http://bigwww.epfl.ch/thevenaz/turboreg/>. [Accessed 24. 11. 2015].
- [56] L. Siitonen, Paperiarkin rakenteen vaikutus valonsirontaan (opinnäytetyö), Lappeenranta: Saimaan ammattikorkeakoulu, Tekniikka, 2015.

- [57] *ISO 9416:2009*, International Organization for Standardization, 2009.
- [58] Carl Zeiss NTS Ltd, "Operator's User Guide,".
- [59] Koivunen, K., Niskanen, I., Peiponen, K.-E. & Paulapuro H., "Novel nanostructured PCC fillers," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 477-482, 2009.
- [60] Davidson, M.W. & Abramowitz, M., "Optical microscopy," *Encyclopedia of imaging science and technology*, 2002.
- [61] F. Aguet, D. V. D. Ville and M. Unser, "Model-based 2.5-D deconvolution for extended depth-of-field in brightfield microscopy," *IEEE Trans. Image Process*, vol. 17, no. 7, pp. 1144-1153, 2008.
- [62] P. Kubelka, "New contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 38, no. 5, pp. 448-456, 1948.
- [63] Z. Yan, Q. Liu, Y. Deng and A. Ragauskas, "Improvement of paper strength with strach modified clay," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no. 1, pp. 44-50, 2005.
- [64] UPM, "UPM," UPM, [Online]. Available: <http://www.upm.fi/UPM/Pages/default.aspx>. [Haettu 9. 12. 2015].
- [65] UPM, "UPM Liiketoiminnot," UPM, [Online]. Available: <http://www.upm.fi/Liiketoiminnot/Pages/default.aspx>. [Haettu 9. 12. 2015].